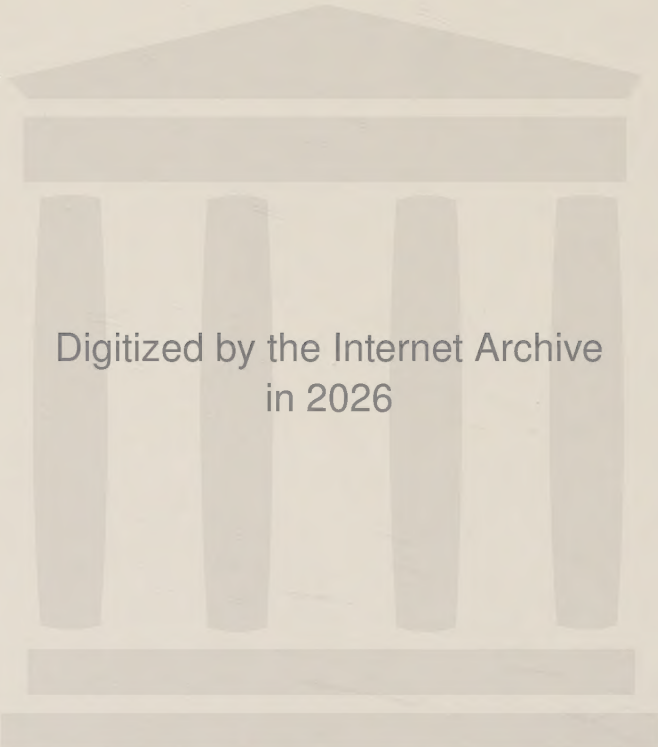


**Organometall- und Metallhalogen-Derivate
des tetratertiären Phosphins
Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan**

von

Wolfgang Gruber
aus Prag

1968 № 280



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Organometall- und Metallhalogen-Derivate
des tetratertiären Phosphins
Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Wolfgang Gruber
aus Prag

Als Dissertation genehmigt

von der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Haupt

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr.-Ing. H. Behrens

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. H. Behrens und Herrn Dr. J. Ellermann durchgeführt.

Herrn Dr. J. Ellermann möchte ich an dieser Stelle für das Thema dieser Arbeit, für vielfache Anregungen und Ratschläge, die Diskussion der Elektronen- und IR-Spektren sowie der magnetischen Messungen herzlich danken. Weiterhin gilt ihm mein besonderer Dank für sein mir stets entgegengebrachtes Vertrauen.

Herrn Professor Dr.-Ing. H. Behrens schulde ich Dank für das meiner Arbeit jederzeit entgegengebrachte Interesse und für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Herrn Professor Dr. H. J. Bestmann, Herrn Dr. K. Geibel und Herrn Dr. R. Kunstmann (Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg) danke ich für die Ermöglichung bzw. Aufnahme von NMR- und Massenspektren.

M e i n e n E l t e r n

ALLGEMEINER TEIL.....	1
Einleitung.....	1
A) Das komplexchemische Verhalten von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan gegenüber Zinkdiorganylen und Zinkdihalogeniden.....	5
I) Präparative Ergebnisse und ihre Diskussion.....	6
1) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $Zn(CH_3)_2$	6
2) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $Zn(C_2H_5)_2$...	8
3) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $Zn(C_6H_5)_2$...	13
4) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $ZnCl_2$ bzw. $ZnBr_2$	14
II) IR-Spektren der spiroheterocyclischen Zink-Komplexe.....	16
B) Das komplexchemische Verhalten von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan gegenüber Nickel(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)halogeniden.....	21
I) Präparative Ergebnisse und ihre Diskussion.....	23
1) Spiroheterocyclische Nickel(II)halogenid-Komplexe.....	23
2) Spiroheterocyclische Palladium(II)- und Platin(II)chlorid-Komplexe.....	26
II) Struktur- und Bindungsverhältnisse.....	28
1) Magnetismus.....	28
2) Elektronenspektren im sichtbaren und UV-Gebiet...	29
3) IR-Spektren.....	33
C) Versuche zur Darstellung spiroheterocyclischer Organonickel-, -palladium- und -platin-Komplexe.....	36
I) Präparative Ergebnisse und ihre Diskussion.....	37
II) Die thermische Zersetzung eines Nickeldiäthoxid-Komplexes.....	43
D) Das komplexchemische Verhalten von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan gegenüber Kobalt(II)-halogeniden.....	47

I) Die Komplexe $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 CoX_2$ (X = Cl, Br).....	49
II) Die Komplexe $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4 \cdot CoX_2$ (X = Cl, Br, J).....	58
E) Ein bicyclisches Diäthylkobalthydrid-Derivat des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans.....	62
F) Umsetzung von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)- methan mit Diboran.....	66
G) Versuche zur Darstellung von weiteren, neuen, vierzähligen Komplexliganden.....	69
I) Versuche zur Darstellung von Tetrakis(di- methylphosphinomethyl)-methan.....	69
II) Versuche zur Darstellung von 1,2,4,5-Tetrakis- (diphenylphosphino)-benzol. - Die Bildung von Tetraphenyldiphosphazan.....	71
1) Die Umsetzung von Tetraphenyldiphosphazan mit Chromhexacarbonyl.....	75
EXPERIMENTELLER TEIL.....	79
A) Allgemeine Vorbemerkungen.....	79
I) Arbeitsmethodik.....	79
II) Bemerkungen zur Analyse.....	79
III) Bemerkungen zu den Messungen.....	80
B) Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	81
C) Neue präparative Ergebnisse.....	82
I) Spiroheterocyclische Organozink- und Zink- halogenid-Komplexe.....	82
1) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan- 4-Zinkdimethyl.....	82
2) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetra- äthyl-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dizinka- spiro[5.5]undecan.....	83
3) 2,2,3,3,4,4,8,8,9,9,10,10-Dodecaphenyl- 2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dizinka-spiro[5.5]- undecan.....	85
4) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetra- chloro-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dizinka(II)- spiro[5.5]undecan.....	86

5) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrabromo-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dizinka(II)-spiro[5.5]undecan.....	87
II) Spiroheterocyclische Nickel(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)halogenid-Komplexe.....	88
1) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrachloro-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-diniccela(II)-spiro[5.5]undecan.....	88
2) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrabromo-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-diniccela(II)-spiro[5.5]undecan.....	89
3) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrajodo-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-diniccela(II)-spiro[5.5]undecan.....	90
4) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrachloro-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dipallada(II)-spiro[5.5]undecan.....	90
5) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrachloro-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-diplatina(II)-spiro[5.5]undecan.....	91
III) Ein monocyclischer Nickeldiäthoxid-Komplex.....	92
1) Darstellung von 1,1-Diäthoxo-2,2,6,6-tetraphenyl-4,4-bis(diphenylphosphinomethyl)-1-niccela(II)-2,6-diphospha-cyclohexan.....	92
2) Thermische Zersetzung von 1,1-Diäthoxo-2,2,6,6-tetraphenyl-4,4-bis(diphenylphosphinomethyl)-1-niccela(II)-2,6-diphospha-cyclohexan.....	93
3) 1,1-Diäthoxo-2,2,6,6-tetraphenyl-4,4-bis-[(diphenyl-methyl-phosphoniumjodid)-methyl]-1-niccela(II)-2,6-diphospha-cyclohexan.....	95
IV) Spiroheterocyclische Kobalt(II)halogenid-Komplexe.....	96
1) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrachloro-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dikobalta(II)-spiro[5.5]undecan.....	96

2) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetra- bromo-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dikobalta(II)- spiro[5.5]undecan.....	97
V) Bicyclische Kobalt(II)halogenid-Komplexe.....	98
1) 1,1-Dichloro-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-4-di- phenylphosphinomethyl-1-kobalta(II)-2,6,7- triphospha-bicyclo[2.2.2]octan.....	98
2) 1,1-Dibromo-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-4-di- phenylphosphinomethyl-1-kobalta(II)-2,6,7- triphospha-bicyclo[2.2.2]octan.....	98
3) 1,1-Dijodo-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-4-di- phenylphosphinomethyl-1-kobalta(II)-2,6,7- triphospha-bicyclo[2.2.2]octan.....	99
4) 1,1-Dijodo-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-4-[(di- phenyl-methyl-phosphoniumjodid)-methyl]-1- kobalta(II)-2,6,7-triphospha-bicyclo[2.2.2]- octan.....	100
VI) Ein bicyclischer Diäthylkobalthydrid-Komplex.....	101
1) 1,1-Diäthyl-4-diphenylphosphinomethyl-1- hydrido-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-2,6,7-tri- phospha-1-kobalta-bicyclo[2.2.2]octan.....	101
2) 1-Jodo-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-4-[(diphenyl- methyl-phosphoniumjodid)-methyl]-1-kobalta(I)- 2,6,7-triphospha-bicyclo[2.2.2]octan.....	102
VII) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan- Diboran.....	103
VIII) Versuche zur Darstellung neuer vierzähliger Liganden.....	104
1) Dimethylphosphinomethyl-tris(bromomethyl)- methan.....	104
2) Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrabrombenzol mit Natriumdiphenylphosphid zu Tetraphenyl- diphosphazan.....	104
3) cis-Tetraphenyldiphosphazan-tetracarbonyl- chrom.....	106
ZUSAMMENFASSUNG.....	107

ALLGEMEINER TEIL

Einleitung

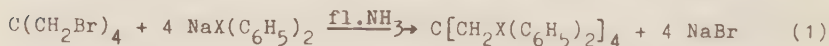
In den letzten Jahren beanspruchten vierzählige Komplexliganden mit Donatoren der 5. Hauptgruppe besonderes Interesse. So untersuchten verschiedene Autoren die koordinierenden Eigenschaften der Liganden Tris(2-aminoäthyl)-amin ¹⁾, $N(C_2H_4NH_2)_3$, Tris(2-dimethylaminoäthyl)-amin ²⁾, $N[C_2H_4N(CH_3)_2]_3$, Tris(3-dimethylarsinopropyl)-arsin ³⁾, $As[C_3H_6As(CH_3)_2]_3$, und des gemischt P- und As-haltigen Tris(3-dimethylarsinopropyl)-phosphins ⁴⁾, $P[C_3H_6As(CH_3)_2]_3$. In allen diesen Komplexbildnern sind die Donoratome jeweils durch aliphatische Gruppen miteinander verbunden. Die Synthese des ersten durch aromatische Gruppen verknüpften Phosphins und Arsins, Tris(o-diphenylphosphinophenyl)-phosphin ^{5,6)}, $P[C_6H_4P(C_6H_5)_2]_3$, bzw. Tris(o-diphenylarsinophenyl)-arsin ⁷⁾, $As[C_6H_4As(C_6H_5)_2]_3$, wurde von Venanzi et al. ⁵⁻⁷⁾ beschrieben. Während in den oben erwähnten Fällen die Donatoren durch Alkyl- oder Arylgruppen offenkettig miteinander verknüpft sind, finden sich die vier N-Donatoren

-
- 1) G. A. Barclay und A. K. Barnard, J. chem. Soc.[London] 1958, 2540.
 - 2) M. Ciampolini und N. Nardi, Inorg. Chem. 5, 41 (1966).
 - 3) G. A. Barclay und A. K. Barnard, J. chem. Soc.[London] 1961, 4269.
 - 4) G. S. Benner, W. E. Hatfield und D. W. Meek, Inorg. Chem. 3, 1544 (1964).
 - 5) J. G. Hartley, L. M. Venanzi und D. C. Goodall, J. chem. Soc.[London] 1963, 3930.
 - 6) L. M. Venanzi, Angew. Chem. 76, 621 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 453 (1964).
 - 7) T. E. W. Howell, S. A. J. Pratt und L. M. Venanzi, J. chem. Soc.[London] 1961, 3167.

des in der Natur vorkommenden Porphinskeletts in ein macrocyclisches Ringsystem eingebaut. Komplexe dieses als vierzähliger Ligand wirkenden Porphingerüsts liegen in den Naturstoffen Hämoglobin, Chlorophyll und Vitamin B₁₂ vor. Ein den natürlichen Porphinen strukturell verwandter Komplexbildner, das Phthalocyanin, findet in der Farbstoffindustrie Verwendung. Über die Synthese weiterer macrocyclischer, vierzähliger Komplexligenanden wurde in letzter Zeit verschiedentlich berichtet ⁸⁾.

Im allgemeinen streben alle diese Liganden danach, ihre maximale Koordinationsfähigkeit an nur einem Koordinationszentrum (Metallatom oder -ion) zu erreichen.

Mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan ⁹⁾, $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$, und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan ¹⁰⁾, $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$, die man gemäß Gleichung (1) durch Umsetzung von Pentaerythrittetrabromid ¹¹⁾ mit Natriumdiphenylphosphid ¹²⁾ bzw.



(X = P, As)

Natriumdiphenylarsenid ^{12a)} in flüssigem Ammoniak erhält, konnten nun erstmals zwei vierzählige Komplexligenanden zugänglich gemacht werden, die auf Grund ihres tetraedrischen Neopentangerüsts zur

8) N. Sadasivan, J. A. Kernohan und J. F. Endicott, Inorg. Chem. 6, 770 (1967) und die dort zit. Lit..

9) J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).

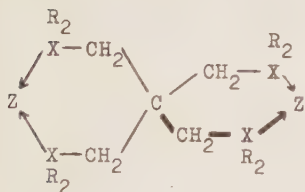
10) J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. 100, 1230 (1967).

11) H. B. Schurink, W. H. Carothers und M. L. McEwen, Org. Syntheses Coll. Vol. 2, 476 (1948).

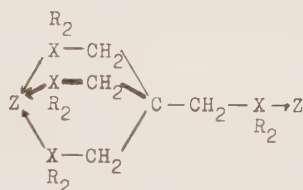
12) W. Müller, Dissertation, Universität Tübingen (1957).

12a) $NaAs(C_6H_5)_2$ wurde analog $NaP(C_6H_5)_2$ (loc. cit. 12)) dargestellt.

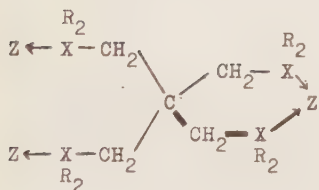
Entfaltung ihrer gesamten Koordinationsfähigkeit mindestens zwei Koordinationszentren benötigen. Dementsprechend haben sie die Möglichkeiten, gegenüber zwei Koordinationszentren zweimal zweizählig (a) oder gleichzeitig drei- und einzählig (b), gegenüber drei Koordinationszentren gleichzeitig zweimal einzählig und einmal zweizählig (c) und schließlich gegenüber vier Koordinationszentren viermal einzählig (d) zu fungieren. Von diesen Möglichkeiten sollte die zweimal zweizählige Wirkungsweise (a) bevorzugt sein, da sie zum größten Chelateffekt ¹³⁾ führt.



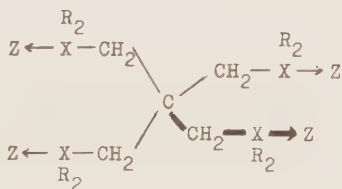
(a)



(b)



(c)



(d)

(R = C₆H₅; X = P bzw. As; Z = Koordinationszentrum)

13) F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 1. Aufl., S. 145, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., Interscience Publishers, New York und London 1967.

Tatsächlich ergaben zahlreiche Untersuchungen, daß Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan bevorzugt als zweimal zweizählige Komplexbildenden reagieren und sich mit Metallnitrosylcarbonylen^{14,15)} und Metallcarbonylen^{15,16,17)} zu entsprechenden spiroheterocyclischen Metallkomplexen umsetzen. Auch die Chalkogen-¹⁸⁾ und Alkali-Derivate¹⁹⁾ des tetratertiären Phosphins wirken fast ausschließlich als zweimal zweizählige Reaktionspartner.

Im Anschluß an diese Arbeiten, die vorwiegend dem komplexchemischen Verhalten von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan gegenüber Metall(-II)-, Metall(-I)- und Metall(0)-Verbindungen $\overset{-II + I}{(\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2}$; $\overset{-I + I}{\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3}$; $\overset{0}{\text{Ni}(\text{CO})_4}$; $\overset{0}{\text{M}(\text{CO})_6}$ (M = Cr, Mo, W)) galten^{14,16,17)}, lag es nahe, diese Untersuchungen auch auf solche Metallverbindungen auszudehnen, in denen die formalen Oxydationsstufen des Metalles von Null nach positiven Werten überleiten. Als in diesem Sinne besonders geeignet erschienen Metallalkyle und -aryle, von denen bisher nur wenige Komplexe isoliert werden konnten, die neben den Alkyl- bzw. Arylgruppen ausschließlich neutrale Organophosphine enthalten²⁰⁾.

-
- 14) J. Ellermann und K. Dorn, Z. Naturforsch. 20 b, 920 (1965).
 - 15) J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. 101, 643 (1968).
 - 16) J. Ellermann und K. Dorn, Angew. Chem. 78, 547 (1966);
Angew. Chem. internat. Edit. 5, 516 (1966).
 - 17) J. Ellermann und K. Dorn, J. organometal. Chem. 6, 157 (1966).
 - 18) J. Ellermann und D. Schirmacher, Chem. Ber. 100, 2220 (1967).
 - 19) J. Ellermann und F. Poersch, Angew. Chem. 79, 380 (1967);
Angew. Chem. internat. Edit. 6, 355 (1967).
 - 20) G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, Organometallic Compounds, Vol. 2, Transition Metals, S. 224, Methuen und Co., London 1968.

Nachdem derartige Metallorganyl-Phosphin-Komplexe, wie insbesondere Chatt et al. ^{21,22)} zeigen konnten, am besten durch Umsetzung der entsprechenden Metallhalogenid-Komplexe mit Grignard- oder Organolithium-Reagenzien zugänglich sind, interessierte im Rahmen dieser Untersuchungen auch das komplexchemische Verhalten von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan gegenüber Metall(II)halogeniden.

A) Das komplexchemische Verhalten von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan gegenüber Zinkdiorganylen und Zinkdihalogeniden ^{23,24)}

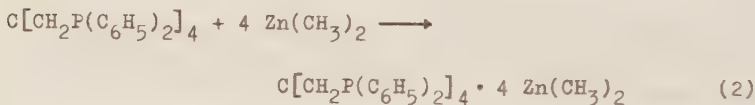
Während die komplexbildenden Eigenschaften der Zinkdiorganyle gegenüber Liganden mit C- und N-Donatoren vorwiegend von Thiele et al. ²⁵⁾ eingehend untersucht wurden, wurde über ihr Verhalten gegenüber Liganden mit P-Donatoren ²⁶⁾ nur wenig bekannt. Über die ersten Vertreter für Donor-Acceptor-Komplexe zwischen P-Liganden und Zinkdimethyl bzw. Zinkdiäthyl soll u. a. im folgenden berichtet werden.

-
- 21) J. Chatt und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] 1961, 285.
22) J. Chatt und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] 1960, 1718.
23) J. Ellermann und W. H. Gruber, Z. Naturforsch. 22 b, 1248 (1967).
24) J. Ellermann und W. H. Gruber, 3. Internationales Symposium über metallorganische Chemie, München 28.8. - 1.9.1967, Abstracts S. 234.
25) K. H. Thiele und P. Zdunneck, Organometal. Chem. Rev. 1, 331 (1966) und die dort zit. Lit..
26) J. G. Noltes und J. W. G. van den Hurk, J. organometal. Chem. 1, 377 (1964).

1) Präparative Ergebnisse und ihre Diskussion

1) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $Zn(CH_3)_2$

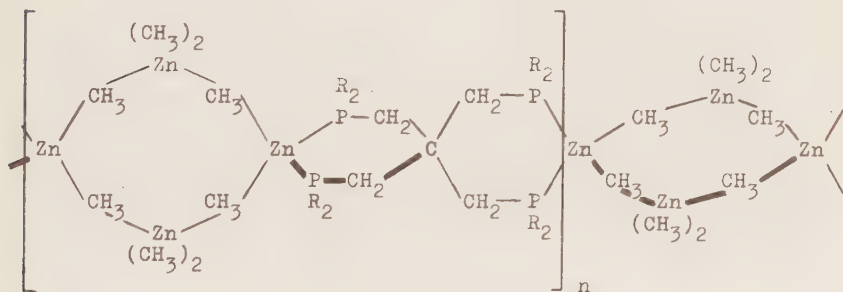
Erhitzt man Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und Zinkdimethyl im Molverhältnis 1:4 in Benzol unter Rückfluß, so bildet sich gemäß:



ein gelber 1:4-Komplex. Dieser entsteht auch, wenn man $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $Zn(CH_3)_2$ im Molverhältnis 1:2 zur Reaktion bringt, jedoch bleibt dann die Hälfte des eingesetzten Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans unumgesetzt. Da Zinkdiorganyle mit O- bzw. N-Donatoren organischer Liganden sowohl Komplexe vom Typ $R_2ZnD^{25)}$ (R = organische Reste, D = O- bzw. N-Donatoren organischer Liganden) als auch vom Typ $R_2ZnD_2^{25)}$ bilden, liegt es nahe, den obengenannten 1:4-Komplex als Tetrakis[(P-zinkdimethyl-diphenyl-phosphino)-methyl]-methan, $C[CH_2P(C_6H_5)_2Zn(CH_3)_2]_4$, zu formulieren. Beweise für diese Struktur auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen und Kernresonanzmessungen konnten nicht erbracht werden, da die Verbindung wider Erwarten in den gebräuchlichsten organischen Solvenzien unlöslich ist. Die in Dimethylformamid, $HC(O)N(CH_3)_2$, (DMF), zu beobachtende Löslichkeit der Verbindung beruht offenbar auf einer Umsetzung mit dem Lösungsmittel. Molekulargewichtsbestimmungen in DMF ergeben nämlich Werte um 540, die darauf deuten, daß aus $C[CH_2P(C_6H_5)_2Zn(CH_3)_2]_4$ Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan (Mol.-Gew. = 809) und $Zn(CH_3)_2 \cdot 2 HC(O)N(CH_3)_2$ (Mol.-Gew. = 241) entstanden sind. Demgemäß hat der stärkere O- bzw. N-Donator Dimethylformamid den schwächeren P-Donator $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ verdrängt. Die Festigkeit der Metall-Liganden-

Bindung wird danach vorwiegend durch die σ -Donorstärke des Donators bestimmt. Eine Stabilisierung der schwachen $(\text{Zn} \leftarrow \text{P})$ - σ -Bindungen durch Ausbildung von zusätzlichen $(\text{Zn} \rightarrow \text{P})$ - $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindungen scheint somit nicht gegeben. Gegen die Ausbildung derartiger π -Bindungen spricht auch das hohe Ionisationspotential der nichtbindenden $3d^{10}$ -Elektronen des Zinks ²⁷⁾.

Das IR-Spektrum, das zwischen 4000 und 200 cm^{-1} in KBr bzw. Nujol aufgenommen wurde, zeigt zwar die für $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Zn}(\text{CH}_3)_2]_4$ in diesem Bereich zu erwartenden Valenz- und Deformationsschwingungen (Tabelle 2, S. 18), zusätzlich beobachtet man aber noch mehrere mehr oder minder breite Banden bei ca. 1320 , $915 - 850$, $410 - 350$ und $280 - 230 \text{ cm}^{-1}$. Auf Grund ihrer Breite, Intensität und Lage wäre es denkbar, daß es sich hierbei um Schwingungen von schwachen und gewinkelten ²⁸⁾ $\text{Zn}-\text{CH}_3-\text{Zn}$ -Brücken handelt. Für $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot 4 \text{ Zn}(\text{CH}_3)_2$ kann daher auch eine hochpolymere Struktur (I)



(R = C_6H_5)

(I)

27) J. Lewis, R. S. Nyholm und D. J. Philips, J. chem. Soc. [London] 1962, 2177.

28) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 136, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1966.

nicht ausgeschlossen werden. Die unerwartete Schwerlöslichkeit der Verbindung in unpolaren und weniger polaren Lösungsmitteln würde mit dieser hochpolymeren Struktur im Einklang stehen. Auch Coates und Ridley ²⁹⁾ berichteten kürzlich in anderem Zusammenhang über die Bildung von Achtringssystemen mittels $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und dessen ausgesprochenes Bestreben, Komplexe mit der Koordinationszahl 4 zu bilden. Eine endgültige Entscheidung darüber, ob $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot 4 \text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ in der monomeren oder polymeren Form vorliegt, kann jedoch auf IR-spektroskopischem Wege, wenn überhaupt, erst nach Auffinden der im Bereich unterhalb 200 cm^{-1} zu erwartenden Zn-P-Valenzschwingungen ³⁰⁾ erfolgen.

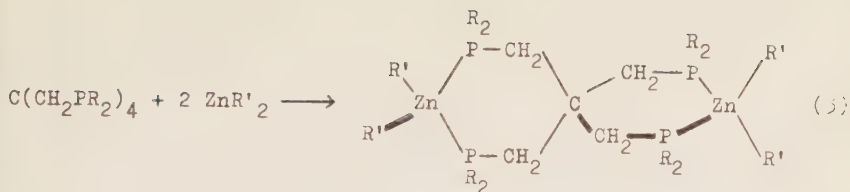
Zersetzt man die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung bei ca. 190° im Vakuum, so entsteht neben Methan ein gelbbraunes, öliges Pyrolyseprodukt, dessen Zusammensetzung nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte.

2) Die Umsetzung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Während Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan mit Zinkdimethyl unabhängig von den angewandten Molverhältnissen immer nur den 1:4-Komplex bildet, setzt es sich mit Zinkdiäthyl bei 70° auch bei Anwendung eines Molverhältnisses von 1:4 nach Gleichung (3) nur zu dem spirocyclischen 1:2-Komplex (II) um.

29) G. E. Coates und D. Ridley, J. chem. Soc. (A) [London] 1966, 1064.

30) G. B. Deacon und J. H. S. Green, Chem. Commun. 1966, 629.



(R = C₆H₅; R' = C₂H₅)

(II)

Dies entspricht den Erfahrungen ²⁵⁾, daß Zinkdiäthyl mit zwei-
zahnigen Chelatbildnern Komplexe mit sp³-bastardisiertem Zink
bildet. Totalanalyse und kryoskopische Molekulargewichtsbe-
stimmung bestätigen die Zusammensetzung und den monomeren Bau
der Verbindung, die nicht nur extrem luft- und feuchtigkeits-
empfindlich, sondern auch thermisch äußerst instabil ist. So
zerfällt sie bei Abwesenheit von überschüssigem Zinkdiäthyl
schon bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden in beträcht-
lichem Umfang. Zur Untersuchung dieser Zerfallsreaktion wird
der spiroheterocyclische Komplex im Vakuum ca. 6 Stunden auf
etwa 190° im Einschlußrohr erhitzt. In uneinheitlicher Reak-
tion werden dabei Äthan, Äthylen, Polyäthylen, Tetrakis(di-
phenylphosphinomethyl)-methan, elementares Zink und vermutlich
auch Zinkdiäthyl gebildet. Letzteres konnte jedoch nicht ein-
deutig nachgewiesen werden, da selbst bei Einwaagen von 500 mg
auf Grund der für die anderen Produkte gefundenen Mengen nur
mit der Bildung von etwa 0,03 ml desselben gerechnet werden
kann.

Nach Abpumpen des Äthan-Äthylen-Gemisches und dessen
gaschromatographischer Identifizierung wird der schmutzig
gelbbraune, ölige Pyrolyserückstand in Benzol aufgenommen,
vom elementaren Zink abfiltriert und die benzolische Lösung
ca. 4 Tage stehen gelassen. Die sich innerhalb dieses Zeit-
raumes abscheidenden weißen Flocken werden abfiltriert und
getrocknet. Auf Grund ihres IR-Spektrums stellen sie ein ver-
zweigtes, noch Methyl- und olefinische Gruppen enthaltendes

Polyäthylen ³¹⁾ dar (Tab. 1).

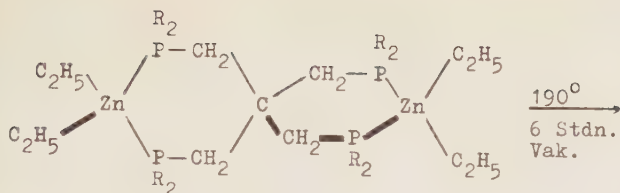
Tabelle 1

IR-Absorptionen des Polyäthylens

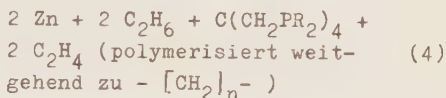
Zuordnung	cm ⁻¹	Zuordnung	cm ⁻¹
$\nu\text{CH}_{\text{olefin}}$	3030s	νCC	$\left\{ \begin{array}{l} 1160\text{Sch} \\ 1110\text{m} \end{array} \right\}$
νCH_2	2940Sch	und	$\left\{ \begin{array}{l} 1070\text{Sch} \\ 1030\text{Sch} \end{array} \right\}$
und	2900m-st	ρCH_3	1000s
νCH_3	2850Sch		970
$\nu\text{C}=\text{C}$	1600s-m	ρCH_2	$\left\{ \begin{array}{l} 745\text{s-m} \\ 715\text{s} \end{array} \right\}$
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 1470\text{Sch} \\ 1450\text{Sch} \end{array} \right\}$	und	$\left\{ \begin{array}{l} 690\text{s-m} \end{array} \right\}$
δCH_2	1430m-st	ρCH	
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 1390\text{Sch} \\ 1370\text{Sch} \end{array} \right\}$		
Abkürzungen: ν = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung (in plane), ρ = Rockingschwingung, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, b = breit			

Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan wird anschließend aus dem benzolischen Filtrat durch Zugabe von Petroläther gefällt und durch Analyse und ¹H-NMR-Messung ($\text{H}_{\text{arom.}} : \text{H}_{\text{aliph.}} = 5:1$) eindeutig identifiziert. Demgemäß dürfte die thermische Zersetzung des spiroheterocyclischen Zinkdiäthyl-Komplexes vorwiegend nach:

31) W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 3. Aufl., S. 396, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1962.

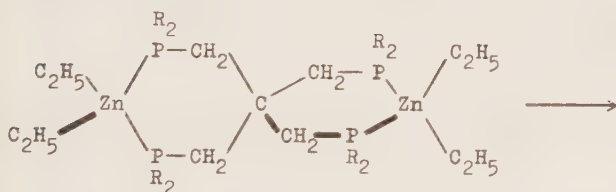


(II)

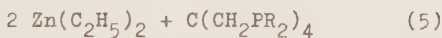


(R = C₆H₅)

möglicherweise jedoch auch in geringem Umfange gemäß:

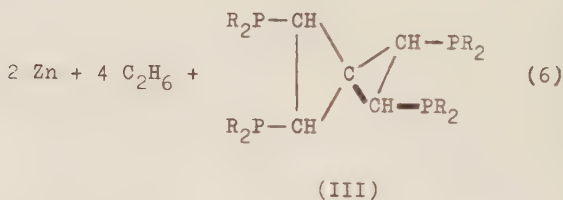
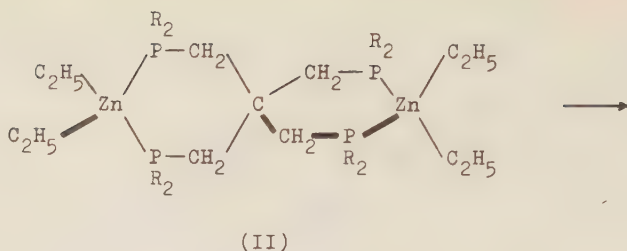


(II)



(R = C₆H₅)

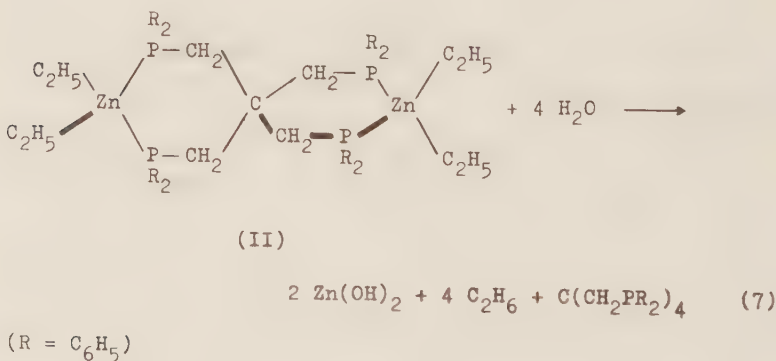
verlaufen. Eine denkbare Nebenreaktion entsprechend,



(R = C₆H₅)

die zu einem von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan analytisch nicht unterscheidbaren Produkt (III) führen würde, kann auf Grund der ¹H-kernmagnetischen Untersuchungen ausgeschlossen werden.

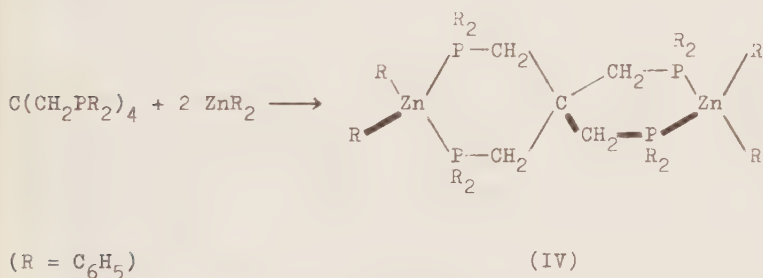
An feuchter Luft hydrolysiert 2,2,4,4,8,8,10,10-Octa-phenyl-3,3,9,9-tetraäthyl-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dizinkaspiro[5.5]undecan, (II), wie qualitative Untersuchungen zeigen, gemäß:



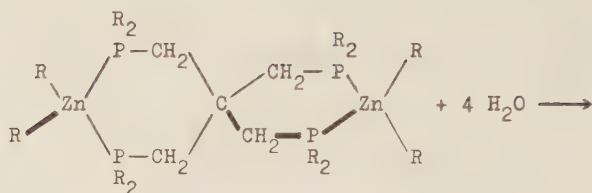
zu Zinkhydroxid, Äthan und Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan.

3) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $Zn(C_6H_5)_2$

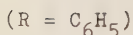
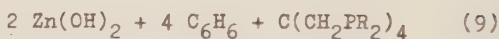
Zur Darstellung von 2,2,3,3,4,4,8,8,9,9,10,10-Dodecaphenyl-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dizinka-spiro[5.5]undecan (IV), werden Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und Zinkdiphenyl im Molverhältnis 1:2 in Xylol 3 Tage im Einschlußrohr auf 120° erhitzt. Durch Zugabe von Petroläther läßt sich die gemäß



gebildete spiroheterocyclische Komplexverbindung (IV) aus der Reaktionslösung ausfällen. Totalanalyse, Leitfähigkeitsmessungen und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen Zusammensetzung und monomeren Bau der sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung. Unter Einwirkung von Wasser zersetzt sie sich entsprechend:



(IV)



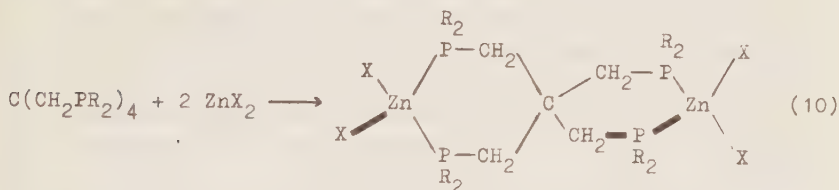
zu Zinkhydroxid, Benzol und Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan. Von den bisher dargestellten spiroheterocyclischen Organozinkkomplexen weist sie die größte thermische Stabilität auf. Die Ursache hierfür ist in dem, gegenüber den Alkylgruppen, stärkeren elektronegativen Charakter der am Zink gebundenen Phenylreste zu suchen ²⁶⁾. Demgemäß werden durch die C₆H₅-Gruppen die Elektronen vom Zink stärker abgezogen (Übergang zu Zn²⁺) als durch die Alkylgruppen, was zur Folge hat, daß die freien Orbitale des Zinks im Falle des Zinkdiphenyls in stärkerem Maße zur Bildung von Donor-Acceptor-Komplexen geeignet sind als bei den Zinkdialkylen.

Eine mit dem spiroheterocyclischen Zinkdiphenyl-Komplex im Vakuum bei 200° durchgeführte Pyrolyse liefert neben elementarem Zink braune, harzige, in organischen Solvenzien wie Benzol weitgehend unlösliche und daher nicht trenn- und identifizierbare Produkte.

4) Die Umsetzung von C[CH₂P(C₆H₅)₂]₄ mit ZnCl₂ bzw. ZnBr₂

Im Anschluß an diese Untersuchungen über die Komplexbildung von Zinkorganylen mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan war es nun von Interesse, Zink(II)halogenide

mit diesem Liganden umzusetzen, da hier stärkere Zn-P-Acceptor-Donator-Bindungen zu erwarten sind. Bringt man $C[CH_2P(C_2H_5)_2]_4$ mit ZnX_2 ($X = Cl, Br$) im Molverhältnis 1:2 in Athanol, Benzol oder Aceton zur Reaktion, so entstehen gemäß:



($R = C_6H_5$; $X = Cl, Br$)

(V)

die spiroheterocyclischen Komplexe 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrachloro-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dizinka(II)-spiro[5.5]undecan bzw. 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrabromo-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dizinka(II)-spiro[5.5]-undecan (V).

Totalanalyse und Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen Zusammensetzung und monomeren Bau der Verbindungen. Da mit Methyljodid sich keine freien tertiären Phosphingruppen mehr nachweisen lassen, ist die spiroheterocyclische Struktur als gesichert anzusehen. Nach Leitfähigkeitsmessungen in Aceton bzw. Chloroform, welche nur geringe oder keine Leitfähigkeit ergeben, besitzen die Verbindungen einen weitgehend unpolaren Bau. Darauf deutet auch die Löslichkeit des $ZnCl_2$ -Komplexes in Benzol hin. In DMF beobachtet man auch hier, wie Molekulargewichtsbestimmungen in diesem Lösungsmittel zeigen, einen Zerfall der Komplexe unter Freisetzung des Liganden und Bildung von Zinkhalogenid-DMF-Addukten. Das Auftreten freier Halogenidionen ist auf Grund der geringen Leitfähigkeit derartiger Lösungen unerheblich.

II) IR-Spektren der spiroheterocyclischen Zink-Komplexe

Die IR-Spektren der spiroheterocyclischen Zink-Komplexe wurden zwischen 4000 und 250 cm^{-1} vollständig registriert. Im Bereich von $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ gelangten die Verbindungen in Form von KBr-Preßlingen, zwischen 700 und 250 cm^{-1} als Nujolsuspensionen, zur Aufnahme. Um in den angegebenen Bereichen Bandenaufspaltungen infolge Effekte im kristallinen Zustand weitgehend auszuschließen, wurden die Verbindungen, bis auf das in organischen Solvenzien unlösliche Zinkdimethyl-derivat, noch zusätzlich in dem bandenarmen Lösungsmittel CS_2 aufgenommen.

In Tabelle 2 finden sich die Absorptionen der spiroheterocyclischen Komplexverbindungen mit Ausnahme der den inneren Schwingungen ³²⁾ der C_6H_5 -Gruppe zuzuordnenden Absorptionen, zusammengestellt. Auf eine Wiedergabe der letzteren wird verzichtet, da sie in allen monosubstituierten Benzolderivaten ³³⁾ innerhalb weniger Wellenzahlen lagekonstant auftreten und für Strukturfragen praktisch nicht von Bedeutung sind. Außerdem kann in diesem Zusammenhang auf frühere Arbeiten ^{9,17)} verwiesen werden.

Nach der Methode der lokalen Symmetrie ³⁴⁾ lassen sich für die spirocyclischen Komplexverbindungen IR-Spektren erwarten, die sich annähernd aus den Teilspektren des Neopentangerüsts CC_4 (lokale Symmetrie T_d) und den Gruppen $\text{C-CH}_2\text{-P}$ (lokale Symmetrie C_s), $\text{C}_{\text{aliph.}}\text{-P(C}_{\text{arom.}})_2\text{-Zn}$ (lokale Symmetrie C_s), P_2ZnR_2 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl, Br}$) (lokale Symmetrie C_{2v}) und $(\text{-CH}_3)_2\text{Zn(CH}_3)_2$ (lokale Symmetrie C_{2v}) zusammen-

32) H. T. Baechle und H. J. Becher, Spektrochim. Acta, 21, 579 (1965).

33) D. H. Whiffen, J. chem. Soc. [London], 1956, 1350.

34) B. L. Crawford Jr. und E. B. Wilson Jr., J. chem. Physics 9, 323 (1941).

setzen. In Übereinstimmung mit diesen Erwartungen findet man für die CC_4 -Gruppe je eine IR-aktive (Rasse F_2) Valenz- (νCC_4) und Deformationsschwingung (δCC_4). Letztere spaltet, vermutlich infolge Kopplung mit den im Bereich um 250 cm^{-1} auftretenden, sehr intensitätsschwachen Deformationsschwingungen der C_3PZn -Gruppe auf. Die Anzahl und Lage der Valenz- (νCH_2) und Deformationsschwingungen (δCH_2 (scissoring), γCH_2 (wagging), ρCH_2 (rocking), $\delta\text{H-C-P}$) der $\text{C-CH}_2\text{-P}$ -Gruppe entsprechen ebenfalls den spektralen Erwartungen¹⁷⁾. Da die beiden C-H-Valenzschwingungen bei ca. 2930 und 2900 cm^{-1} mit nahezu gleicher Intensität auftreten, ist eine Zuordnung zur asymmetrischen bzw. symmetrischen Schwingung nicht möglich. γCH_2 und νCC_4 können, da sie in einem sehr engen Frequenzbereich erscheinen, eigentlich nicht mehr abgrenzend als Rocking- oder Gerüstschwingungen bezeichnet werden. Das gleiche gilt auch für $\delta\text{H-C-P}$ und $\nu\text{P-CH}_2$.

Die zur $\text{P}(\text{C}_{\text{arom.}})_2$ -Gruppe gehörenden Valenz- und Deformationsschwingungen ($\nu_{1-3}\text{P-C}_6\text{H}_5$, $\gamma\text{P-C}_6\text{H}_5$ ¹⁷⁾ sollten eigentlich nur in Takt- und Gegentaktschwingungen aufspalten. Tatsächlich beobachtet man, mit Ausnahme von $\nu_1\text{P-C}_6\text{H}_5$, jedoch eine über diese Erwartungen hinausgehende Frequenzspaltung. Als Ursache hierfür bietet sich eine Koppelung zwischen den einzelnen, über das Neopentangerüst miteinander verbundenen $\text{P}(\text{C}_{\text{arom.}})_2$ -Gruppen an. Da aber von der weiteren Frequenzaufspaltung nur $\nu_{2,3}\text{P-C}_6\text{H}_5$ und $\gamma\text{P-C}_6\text{H}_5$ und nicht $\nu_1\text{P-C}_6\text{H}_5$ betroffen sind, erscheint es wahrscheinlicher, daß die im Bereich von 750 bis 600 cm^{-1} zu erwartenden $\nu\text{P-CH}_2$ und $\delta\text{H-C-P}$ mit den zwischen 700 und 400 cm^{-1} auftretenden $\nu_{2,3}\text{P-C}_6\text{H}_5$ bzw. $\gamma\text{P-C}_6\text{H}_5$ koppeln und daher die Frequenzaufspaltungen gerade auf diese Valenz- und Deformationsschwingungen beschränkt sind. Aufspaltung und relativ niedrige Lage von $\nu\text{P-CH}_2/\delta\text{H-C-P}$ ließen sich so ebenfalls zwanglos erklären.

Durch die Komplexbildung werden, in Übereinstimmung mit

Tabelle 2

IR-Absorptionen der spiroheterocyclischen Organozink- und Zink(II)halogenid-Komplexe

Zuordnung	$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2^-$ Komplex	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^-$ Komplex	$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^-$ Komplex	ZnCl_2^- Komplex	ZnBr_2^- Komplex
νCH_2 und νCH_3	2960m	2930m 2910s-m 2895s-m 2880Sch 2860s	2925s-m 2895s-m	2930s-m 2900s-m	2960s-m 2930s-m
δCH_2	2910m, b				
δCH_3	1420Sch 1404m	1412Sch 1402m	1413Sch 1403m	1413Sch 1402m	1417m 1404m
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1387m	von CS_2 -Ban- de überdeckt			
$[\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(\text{Zn}-\text{CH}_3-\text{Zn})?]$	1320s-m, b				
γCH_2	1275s-m, b	1272s-m	1272s-m	1272s-m	1282s-m
$\delta_s\text{CH}_3$	1185m-st, b	1203s			
$\nu_1\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$	1115st 1110Sch	1114s-m 1094m, b	1113s-m 1098m 1089Sch	1113Sch 1094m, b	1120Sch 1098m-st
$\nu_1\text{Zn}-\text{C}_6\text{H}_5$					
ν_{CC_4}	1050s, b	1050s-m	1050s-m	1050s-m	1052s-m
$\rho\text{CH}_3/[\delta_s\text{CH}_3(\text{Zn}-\text{CH}_3-\text{Zn})?]$	915m-st } b 900m-st }				
$\rho\text{CH}_2/[\rho\text{CH}_3(\text{Zn}-\text{CH}_3-\text{Zn})?]$	850m } b 830m }	823m-st 788s-m	823m	823m-st	846m 822m
$\nu_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5/\nu\text{P}-\text{CH}_2$	717m 678s	727s-m 721s-m 675s	723s 713s 686s	731m 721s-m 675m	722m 695st 695st

Fortsetzung Tabelle 2

$\nu_{\text{Zn-C}_6\text{H}_5}$	586s-m 562m	591s 571s-m	676s-m 654s		
$\nu_{\text{Zn-C}}^{\text{aliph.}}$	562m 548m	563m 548m	564m 545m	557m 531m	582m-st 568Sch
$\delta(\text{H-C})^{\text{aliph.}}-\text{P}/\nu_{\text{P-CH}_2}$	517st	514st 507Sch	514st 508Sch	516st 502Sch	516st
$\nu_{\text{P-C}_6\text{H}_5}$	496m 480m	482m 464m	478m 467m	492m 472m	484m 470m
$\nu_{\text{P-C}_6\text{H}_5}$	425s-m	440s-m 413m 394m	449m 439s-m	444s-m 439s-m 421s-m	445s 432s-m 422s-m
$[\nu_{\text{asZn-C}}^{\text{aliph.}}(\text{Zn-CH}_3\text{-Zn})?]$	410 350s-m, b				
fCC_4	344s 336s	367s-m 343s-m	361s 341s	379s 359s-m	370s, b
$\nu_{\text{asZn-X}}$					
$\nu_{\text{sZn-X}}$					
$\nu_{\text{Zn-C}_6\text{H}_5}(\nu_{\text{Zn(Carom.)}_2})$					
$[\nu_{\text{sZn-C}}^{\text{aliph.}}(\text{Zn-CH}_3\text{-Zn})?]$	280 230s-m, b				

Abkürzungen wie in Tabelle 1; weiterhin bedeuten: ν = Deformationsschwingung (out of plane)

den Beobachtungen anderer Autoren ³⁵⁾, speziell $\nu_{1-3}\text{P-C}_6\text{H}_5$ aber auch $\gamma\text{P-C}_6\text{H}_5$ um ca. 10 bis 20 cm^{-1} gegenüber dem freien Ligand nach kürzeren Wellen verschoben. Da $\gamma\text{P-C}_6\text{H}_5$ und $\nu_3\text{P-C}_6\text{H}_5$ in einem sehr engen Frequenzbereich auftreten, ist eine abgrenzende Zuordnung infolge Überlappung der aufgespaltenen Banden nur mit Vorbehalten möglich.

Im Gegensatz zu den $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen sind für die in das spiroheterocyclische Undecansystem eingebauten zwei P_2ZnR_2 -Gruppen ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}, \text{Br}$) nach den bisherigen Erfahrungen ^{14,16,17)} Kopplungen über das Neopentangerüst nicht zu erwarten. Demgemäß sollten sie nur zwei IR-aktive Zn-P-Valenzschwingungen der Rasse A_1 und B_1 und zwei Zn-R-Valenzschwingungen der Rasse A_1 und B_2 geben. Während die Zn-P-Valenzschwingungen unterhalb 200 cm^{-1} zu erwarten sind ²⁹⁾, werden die spektralen Erwartungen für die $\nu\text{Zn-CH}_3$, $\nu\text{Zn-C}_2\text{H}_5$, $\nu\text{Zn-C}_6\text{H}_5$, $\nu\text{Zn-Cl}$ und $\nu\text{Zn-Br}$ voll erfüllt. Die Zuordnung der zu den Zinkalkyl- und Zinkhalogengruppen gehörenden Schwingungen erfolgte in Anlehnung an Arbeiten verschiedener Autoren ^{30,36-41)}. Für die Zuordnung der zur $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe gehörenden Schwingungen wurde auf Arbeiten von Ellermann Bezug genommen ⁴²⁾. Wie schon eingangs erwähnt, weist das Spektrum

-
- 35) G. E. Deacon und J. H. S. Green, Chem. and Ind. 1965, 1031.
36) K. H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. 325, 156 (1963).
37) H. Schmidbaur und F. Schindler, Chem. Ber. 99, 2178 (1966).
38) F. Oswald, Z. analyt. Chem. 197, 309 (1963).
39) G. E. Coates und R. N. Mukherjee, J. chem. Soc. [London] 1964, 1295.
40) R. J. H. Clark und C. S. Williams, Inorg. Chem. 4, 350 (1965).
41) G. E. Coates und D. Ridley, J. chem. Soc. [London] 1964, 166.
42) J. Ellermann, unveröffentlichte Ergebnisse.

des Zinkdimethylkomplexes noch einige Banden auf, die gegenüber den Schwingungen der endständigen Zn-CH_3 -Gruppen langwellig verschoben und verbreitert auftreten und daher vorüberhaltlich als δ_{as} , δ_{s} , γ , ν_{as} und ν_{s} Zn-CH_3 -Zn angesprochen werden.

B) Das komplexchemische Verhalten von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan gegenüber Nickel(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)halogeniden ⁴³⁾

Komplexe vom Typ $\text{R}_2\text{M}(\text{PR}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ oder Pt ; $\text{R} =$ organische Reste) sind allgemein durch Umsetzung der entsprechenden Metallhalogenidkomplexe $\text{X}_2\text{M}(\text{PR}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder J) mit Grignard- oder Organolithium-Reagenzien zugänglich ²⁰⁾. Für die Darstellung spiroheterocyclischer Organonickel-, -palladium- und -platin-Komplexe mittels Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan erschien es daher sinnvoll, zunächst die entsprechenden Metallhalogenidderivate dieses Phosphins darzustellen.

Nickel-, Palladium- und Platin(II)halogenide, MX_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), bilden mit einzähnigen Triorganylphosphinen PR_3 im allgemeinen vierfach koordinierte Komplexe vom Typ $[\text{MX}_2(\text{PR}_3)_2]$ ⁴⁴⁾. Diese sind für $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ quadratisch-planar und für $\text{M} = \text{Ni}$, in Abhängigkeit von den organischen Resten R der Liganden PR_3 , quadratisch-planar oder tetraedrisch gebaut.

In dem Maße, wie nämlich in den Triorganylphosphinen Alkylgruppen schrittweise durch Phenylgruppen ersetzt werden,

43) J. Ellermann und W. H. Gruber, Chem. Ber. 101 (1968) im Druck.

44) Zusammenfassender Überblick siehe: G. Booth, in "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", 1. Aufl., Bd. VI, S. 1, Academic Press Inc., New York 1964.

beobachtet man einen Wechsel in der Struktur von quadratisch-planar nach tetraedrisch ⁴⁵⁻⁴⁷). So weisen z. B. die Trialkyl- und Phenyltrialkylphosphin-Derivate der Nickel(II)halogenide eine quadratisch-planare und die Triphenylphosphin-Komplexe eine tetraedrische Struktur auf ⁴⁷). Die Diphenylalkyl-Komplexe ^{45,46}), die zwischen beiden Gruppen stehen, können sowohl in der einen als auch in der anderen Form vorkommen. Wie Hayter et al. kürzlich zeigen konnten ⁴⁶), tritt der Strukturwechsel im allgemeinen bei $\{\text{NiBr}_2[\text{PR}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}$ (R = Alkyl) auf, und zwar derart, daß die Chlorokomplexe gewöhnlich noch quadratisch-planar, die Bromokomplexe sowohl quadratisch-planar als auch tetraedrisch und die Jodokomplexe schließlich nur noch tetraedrisch auftreten. Weiterhin konnten Horrocks et al. ⁴⁸) an Hand der Chelatkomplexe $[\text{NiX}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (n = 2 ⁴⁹⁻⁵¹) bzw. 3 ⁴⁸) nachweisen, daß die Bildung von quadratisch-planaren und tetraedrischen Isomeren scheinbar auch durch die Größe des Chelatringes beeinflußt wird. So beobachteten sie für n = 3, d. h.

-
- 45) R. G. Hayter und F. S. Humiec, J. Amer. chem. Soc. 84, 2004 (1962).
- 46) R. G. Hayter und F. S. Humiec, Inorg. Chem. 4, 1701 (1965).
- 47) M. C. Browning, R. J. Mellor, D. J. Morgan, S. A. J. Pratt, L. E. Sutton und L. M. Venanzi, J. chem. Soc. [London] 1962, 693 und die dort zit. Lit..
- 48) G. R. Van Hecke und W. DeW. Horrocks, Jr., Inorg. Chem. 5, 1968 (1966).
- 49) J. Chatt und F. A. Hart, J. chem. Soc. [London] 1960, 1378.
- 50) G. Booth und J. Chatt, J. chem. Soc. [London] 1965, 3238.
- 51) C. E. Wymore und J. C. Bailar, J. inorg. nuclear Chem. 14, 42 (1960).

bei Vorliegen eines sechsgliedrigen Chelatringes, in Lösung nebeneinander das Auftreten eines quadratisch-planaren (diamagnetischen) und tetraedrischen (paramagnetischen) Isomeren. Für $n = 2$ (fünfgliedriger Chelatring) liegt obiger Komplex 49-51) hingegen sowohl im Festzustand, als auch in Lösung nur in der quadratisch-planaren Anordnung vor.

Da Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan bevorzugt sechsgliedrige, spirocyclisch verknüpfte Chelatkomplexe 14,16,17,52,53) bildet, sollte man auf Grund obiger Ergebnisse erwarten, daß es mit Nickel(II)halogeniden zu tetraedrischen und mit Palladium(II)- und Platin(II)halogeniden zu quadratisch-planaren spiroheterocyclischen Metallkomplexen reagiert.

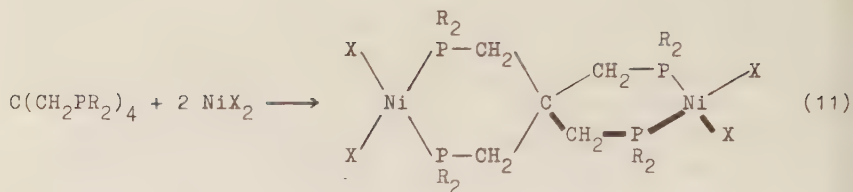
1) Präparative Ergebnisse und ihre Diskussion

1) Spiroheterocyclische Nickel(II)halogenid-Komplexe

Setzt man $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit NiX_2 ($X = Cl, Br$) bei ca. 60° und mit NiJ_2 bei ca. 120° in Äthanol im Einschlußrohr im Molverhältnis 1:2 oder höher um, so werden entsprechend Gleichung (11) die spiroheterocyclischen Nickel(II)halogenid-Komplexe (VIa-c) gebildet.

52) J. Ellermann und D. Schirmacher, Z. anorg. allg. Chem. (1968) im Druck.

53) J. Ellermann, H. Behrens, H. Dobrzanski und F. Foersch, Z. anorg. allg. Chem. (1968) im Druck.

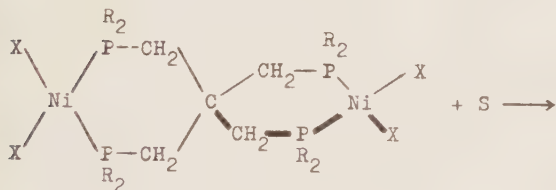


(R = C₆H₅)

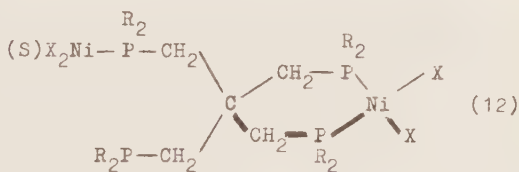
(VI a: X = Cl; b: X = Br; c: X = J)

Während es für X = Br, J notwendig ist, daß man von den wasserfreien Nickelhalogeniden ausgeht, kann man für X = Cl auch NiCl₂·6 H₂O in die Reaktion einsetzen. Die Verbindungen (VIa-c) sind diamagnetisch und enthalten entgegen den Erwartungen 45,46,48) quadratisch-planar koordiniertes Nickel(II). Ihre Farben (Tab. 3, S. 30) können als für quadratisch-planar gebaute Nickel(II)-Komplexe typisch angesehen werden und zeigen die erwartete Abstufung. In unpolaren und weniger polaren Solvenzien wie Benzol, Methylenchlorid, Chloroform, Aceton und Äthanol sind die spirocyclischen Verbindungen (VIa-c) nahezu unlöslich. In polaren, stark koordinierend wirkenden Lösungsmitteln wie Pyridin lösen sich hingegen der chlor- und bromhaltige Komplex unter Farbänderung nach grün. Das Jodderivat ist auch in diesem Solvens unlöslich. Lediglich in Nitrobenzol zeigen alle drei Verbindungen ohne Farbänderung eine begrenzte Löslichkeit. Auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen in diesem Lösungsmittel, die jeweils nur den vierten bis fünften Teil der Werte ergeben, die für kovalente, monomere (VIa-c) zu erwarten sind, erschien es denkbar, daß die Nickel(II)halogenid-Komplexe unter Abdissoziieren der Halogene 1:4-Elektrolyte bilden. Nachdem jedoch diese Lösungen überraschenderweise keinerlei Leitfähigkeiten zeigen, muß angenommen werden, daß die Lösevorgänge von einem Zerfall der Komplexe in etwa vier bis fünf neutrale Bestandteile begleitet werden. Der Zerfall dürfte vorwiegend darin

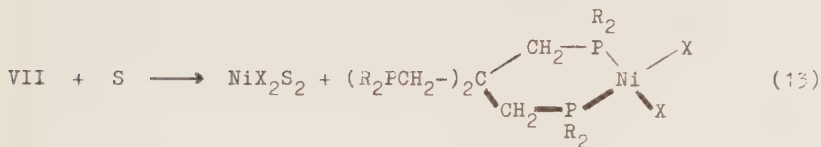
bestehen, daß der stärkere O-Donator Nitrobenzol den schwächeren P-Donator Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan aus seinen Komplexen teilweise oder sogar vollständig verdrängt und es hierbei zur Bildung neuer Komplexe kommt. Die gefundenen Molekulargewichte können, bei Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses, mit folgenden Zerfalls- bzw. Bildungsreaktionen in Einklang gebracht werden.



(VIa-c)

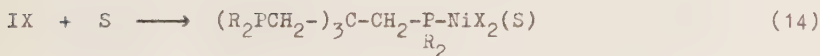


(VII)



(VIII)

(IX)



(X)



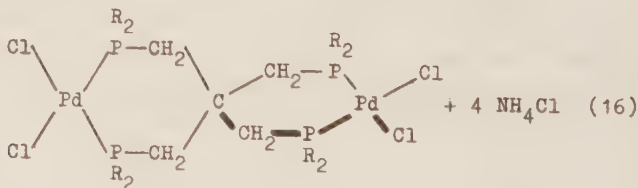
(VIII)

(R = C₆H₅; S = Solvens; X = Cl, Br, J)

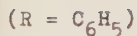
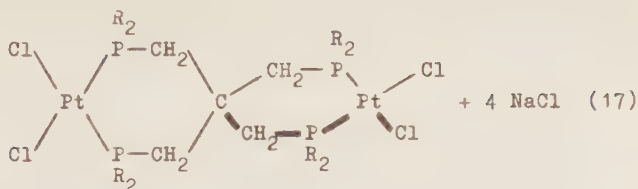
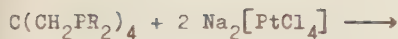
Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß auch bei Lösevorgängen ohne Farbänderung die Komplexe nicht mehr in ihrer ursprünglichen Form vorliegen müssen, ein Umstand, dem im allgemeinen bei Aufnahmen von Lösungsspektren im sichtbaren- und UV-Bereich zu wenig Beachtung geschenkt wird.

2) Spiroheterocyclische Palladium(II)- und Platin(II)chlorid-Komplexe

Da im Gegensatz zu den Nickel(II)halogeniden die Dichloride des Palladiums und Platins in polaren Solvenzien unlöslich sind, werden die spiroheterocyclischen Palladium(II)- und Platin(II)chlorid-Komplexe, ausgehend von dem in Wasser, Äthanol oder Aceton löslichen Tetrachloropalladat- bzw. -platinat dargestellt. Hierzu wird Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan mit Ammonium-tetrachloropalladat(II) in einem Äthanol-Wasser- und mit Natrium-tetrachloroplatinat(II) in einem Äthanol-Aceton-Gemisch, entsprechend den Gleichungen (16) und (17), zu den spiroheterocyclischen Komplexen (XI) und (XII) umgesetzt.



(XI)



(XII)

Die Reaktion (16) wird bei 60° und die Reaktion (17) bei Raumtemperatur durchgeführt, da oberhalb dieser Temperaturen durch Ätanol und den Phosphinliganden eine teilweise Reduktion der Metalle(II) zu elementarem Palladium bzw. Platin eintritt. Im Gegensatz zum Palladiumkomplex (XI), der nach beendeter Reaktion in Form gelber Kristalle, frei von dem in Lösung bleibenden Ammoniumchlorid, anfällt, muß der farblose Platinkomplex (XII) zur Abtrennung von dem aus dem Reaktionsgemisch mit auskristallisierenden Natriumchlorid mit Wasser gewaschen werden. Die beiden Komplexe (XI) und (XII) sind den Erwartungen entsprechend diamagnetisch und enthalten die Metalle in quadratisch-planarer Anordnung. Da $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ nur cis-konfigurierend wirken kann, befinden sich, wie bei den nickelhaltigen Spiroheterocyclen (VIa-c), die Halogensubstituenten in cis-Stellung. Die Löslichkeit des Palladium(II)- und des Platin(II)chlorid-Komplexes in polaren und unpolaren Solvenzien ist allgemein noch begrenzter als die der Nickel(II)halogenid-Komplexe. So ist der Palladiumkomplex nur noch in DMF und der Platinkomplex schließlich in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel mehr löslich. Allerdings löst sich der Palladiumkomplex, im Gegensatz zu den Nickelkomplexen, in DMF ohne Zersetzung. Molekulargewichtsbestimmungen zufolge liegt er in diesem

Lösungsmittel monomer vor. Die Lösung ist erwartungsgemäß nichtleitend. Die Unlöslichkeit des Platin(II)chlorid-Komplexes dürfte in seinem hohen Molekulargewicht begründet sein.

II) Struktur- und Bindungsverhältnisse

Nachdem die Nickel(II)halogenid-Komplexe in Lösung zerfallen und der Platinkomplex in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, beschränkten sich, mit Ausnahme des Palladiumkomplexes, alle Methoden zur Ermittlung der Struktur- und Bindungsverhältnisse auf Untersuchungen an Festsubstanzproben.

1) Magnetismus

Der bei Raumtemperatur für alle Verbindungen ermittelte Diamagnetismus zeigt, daß entgegen den einleitend geäußerten Erwartungen auch Nickel(II) trotz des Vorhandenseins von Diphenylalkylgruppen^{45,46)} und trotz seiner Bindung in sechsgliedrigen Chelatringen⁴⁸⁾ nicht tetraedrisch, sondern immer quadratisch-planar koordiniert ist. Die an Hand der Komplexe $\{NiX_2[PR(C_6H_5)_2]_2\}$ ($X = Cl, Br, J; R = Alkyl$)^{45,46)} und $[NiX_2(C_6H_5)_2P(CH_2)_3P(C_6H_5)_2]$ ⁴⁸⁾ gewonnenen Resultate lassen sich somit nicht auf die spiroheterocyclischen Nickel(II)-Komplexe übertragen. Eine andere Interpretierung des beobachteten Diamagnetismus etwa im Sinne von "low-spin" d^8 -Anordnungen mit fünffach koordinierten Metallen^{6,54-57)}

54) T. I. Du Bois und D. W. Meek, Inorg. Chem. 6, 1395 (1967).

55) M. C. Workman, G. Dyer und D. W. Meek, Inorg. Chem. 6, 1543 (1967).

56) G. Dyer, J. G. Hartley und L. M. Venanzi, J. chem. Soc. [London] 1965, 1293.

57) M. J. Norgett, J. H. M. Thornley und L. M. Venanzi, Coordin. Chem. Rev. 2, 99 (1967).

und mindestens drei F-Atomen ⁵⁸⁾ in der Koordinationssphäre kann auf Grund der analytischen Zusammensetzungen ausgeschlossen werden. Derartige Anordnungen sind nämlich, wie bei den Kobalthalogenid-Komplexen noch gezeigt wird, nur bei bicyclischen 1:1-Komplexen möglich.

2) Elektronenspektren im sichtbaren und UV-Gebiet

Die aus den oben erwähnten Gründen vorwiegend im festen Zustand in Reflexion aufgenommenen Elektronenspektren (Tab. 3, S.30) bestätigen ebenfalls die quadratisch-planare Koordination der Metalle in den spirocyclischen Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexen. Sie zeigen nämlich entsprechend der sehr großen Ligandenfeldaufspaltung im quadratisch-planaren Feld erwartungsgemäß die erste intensitätsstarke Bande erst im relativ kurzwelligen Teil des sichtbaren, bzw. im langwelligen Teil des UV-Gebiets. Bei den Nickel(II)halogenid-Komplexen liegt diese Bande, ähnlich wie bei den im festen Zustand quadratisch-planaren Komplexen vom Typ $\text{NiX}_2 \cdot \text{Diphosphin}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; Diphosphin = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $n = 2, 3$) und analogen Verbindungen ⁵⁹⁾, zwischen 21700 und 17000 cm^{-1} . Für $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot 2 \text{PdCl}_2$ wird sie bei 28200 cm^{-1} und für $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot 2 \text{PtCl}_2$ schließlich als intensitätsstarke Schulter einer Elektronenübergangsbande bei 32200 cm^{-1} beobachtet. Die diesen Absorptionen teilweise zum langwelligen Bereich hin vorgelagerten, sehr intensitätsschwachen Banden bzw. Schultern (NiCl_2 -Komplex: 14400; PdCl_2 -Komplex: 23500 und 24700; PtCl_2 -Komplex: 25000 cm^{-1}) werden in Anlehnung an

58) P. Rigo, C. Pecile und A. Turco, Inorg. Chem. 6, 1636 (1967).

59) E. Uhlig und M. Maaser, Z. anorg. allg. Chem. 344, 205 (1966); 349, 300 (1967).

Tabelle 3

Elektronen- und IR-Spektren a) der spiroheterocyclischen Metall(II)halogenid-Komplexe in cm^{-1}

Verbindung	Farbe	Elektronenspektren			IR-Spektren	
		Zuordnung	fest in Reflexion ^{b)}	gelöst in DMF in Absorption	Zuordnung	cm^{-1}
NiCl_2 -Komplex	hellrot	$^1A_1 \rightarrow ^1B_2$ CT ^{d)}	14400 s, b ^{c)}		$\nu_s \text{ Ni-P ?}$	368 m
			21700 b		$\nu_{as} \text{ Ni-Cl}$	340 st
			31000 b		$\nu_s \text{ Ni-Cl}$	327 m
			34400 37000 38200		$\nu_{as} \text{ Ni-P ?}$	312 st
NiBr_2 -Komplex	karminrot	$^1A_1 \rightarrow ^1B_2$ CT	20400 b		$\nu_{as} \text{ Ni-Br}$	290 st
			24300 Sch		$\nu_s \text{ Ni-Br}$	274 m
			30800 b			
NiJ_2 -Komplex	schwarz	$^1A_1 \rightarrow ^1B_2$ CT	17000 b		$\nu_{as} \text{ Ni-J}$	293 st
			19500 Sch 29000 b		$\nu_s \text{ Ni-J}$	274 m

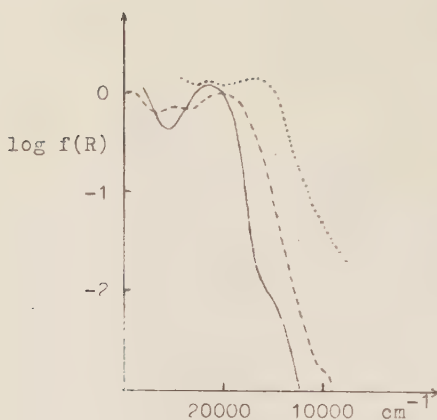


Abb. 1: Reflexionsspektren von
 Lig. 2 NiCl_2 (—),
 Lig. 2 NiBr_2 (----) und
 Lig. 2 NiJ_2 (....)
 (gemessen gegen NgO als
 Standard)

andere Arbeiten 60-63) spinverbotenen Singulett-Triplett Übergängen zugesprochen. Sie nehmen beim Platin infolge der hohen Spin-Bahn-Kopplung an Intensität zu. Sieht man von den zuletzt genannten Banden ab, so werden nach längeren Wellen hin keine weiteren Absorptionen beobachtet. Demzufolge muß angenommen werden, daß jeweils diese erste langwellige Hauptabsorptionsbande dem d-d-Übergang mit der geringsten Energie angehört. Sie wird daher, entsprechend einer quadratisch-plana-

ren C_{2v} -Symmetrie, in Anlehnung an eine Arbeit von Horrocks Jr. et al. 48), dem $^1A_1 \rightarrow ^1B_2$ Übergang [in D_{4h} : $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ ($d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$) 64)] zugeordnet. Die weiteren drei spinerlaubten

-
- 60) G. Maki, J. chem. Phys. 29, 1129 (1958).
 - 61) W. Manch und W. C. Fernelius, J. chem. Educ. 38, 192 (1961).
 - 62) J. Chatt, G. A. Gamlen und L. E. Orgel, J. chem. Soc. [London] 1958, 486.
 - 63) P. Day, M. J. Smith und R. P. Williams, J. chem. Soc. (A) [London] 1968, 668.
 - 64) D. J. MacDonald, Inorg. Chem. 6, 2269 (1967).

Übergänge ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ und ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ werden weitgehend von der nach kürzeren Wellen anschließenden, starken CT-Bande bei ca. 30000 - 35000 cm^{-1} überdeckt. Die langwellige Verschiebung der ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ -Bande beim Übergang vom Nickel(II)-chlorid- zum Nickel(II)-jodid-Komplex spiegelt die abnehmende Ligandenfeldaufspaltung in der Reihenfolge $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ wider. Da andererseits die Ligandenfeldaufspaltung von der ersten zur dritten Übergangsperiode zunimmt ($3d^8 < 4d^8 < 5d^8$), beobachtet man bei gleichem Halogen (Cl) in der Reihenfolge Nickel(II)-, Palladium(II)-, Platin(II)-Komplex eine zunehmend kurzwellige Verschiebung dieser ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ -Bande.

Die für den spirocyclischen Nickel(II)-chlorid-Komplex in Tab. 3 angeführte Feinstruktur der 1L_b -Bande des Phenylkerns wurde auch bei den anderen Verbindungen festgestellt. Jedoch wurde auf eine Wiedergabe verzichtet, da die Verschiebungen nicht nennenswert erscheinen. Aus der Feinstruktur dieser Bande folgt, daß der Phosphor in allen Verbindungen vierbindig ist ⁶⁵⁾.

3) IR-Spektren

Da in den Spiroundecansystemen (VI, XI und XII) sämtliche Kohlenstoff- und Phosphoratome pseudotetraedrisch konfiguriert sind, muß für die spirocyclisch verknüpften Sechsringe eine weitgehend gewellte Struktur angenommen werden. Auf Grund der dadurch bedingten Molekülasymmetrie ist zu erwarten, daß die jeweils in ein Spirangerüst eingebauten zwei Metalldihalogengruppen weder bindungs- noch massenmäßig miteinander koppeln. Dementsprechend sollen diese Gruppen IR-Absorptionen geben, wie sie nur für ein einzelnes Koordinationspolyeder zu erwarten sind ¹⁵⁾. Die beobachtete Anzahl

65) H. Schindlbauer, Mh. Chem. 96, 1792 (1965).

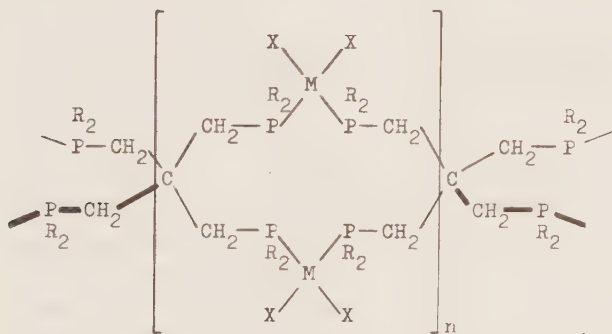
an Absorptionen (Tab. 3) stimmt mit diesen spektralen Erwartungen gut überein.

Aus dem Auftreten von zwei M-X bzw. zwei M-P-Valenzfrequenzen (M = Metall; X = Halogen) jeweils der Rassen A_1 und B_2 folgt, daß in den quadratisch-planaren Koordinationspolyedern (Punktgruppe C_{2v}) sowohl die beiden Halogene, als auch die beiden Phosphoratome jeweils in cis-Stellung zueinander stehen. Von den zwei M-X- (M-P-) Valenzfrequenzen (ν M-X bzw. ν M-P) wird die intensitätsstärkere Bande der asymmetrischen (B_2), die intensitätsschwächere der symmetrischen Valenzschwingung (A_1) zugeordnet. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß für den $NiCl_2$ -Komplex im Bereich der $\nu Ni-Cl$ vier Absorptionen gefunden werden. Die Ursache hierfür ist entweder in einer Bandenaufspaltung infolge von Kristalleffekten, oder in einer Kopplung mit den in diesem Bereich ebenfalls zu erwartenden $\nu Ni-P$ gleicher Symmetrie zu suchen. Die Zuordnung zu den $\nu Ni-Cl$ kann als sicher angesehen werden. Sie erfolgt in Anlehnung an Untersuchungen anderer Autoren ^{66,67}) an vergleichbaren Komplexen. Überraschenderweise absorbieren sowohl die $\nu Ni-Br$, als auch die $\nu Ni-J$ an nahezu gleicher Stelle im Spektrum. Von den Pd-Cl- und Pt-Cl-Valenzschwingungen ist dies schon länger bekannt ⁶⁸⁻⁷⁰).

-
- 66) M. J. Hudson, R. S. Nyholm und M. H. B. Stiddard, J. chem. Soc. (A) [London] 1968, 40.
- 67) P. M. Boorman und A. J. Carty, Inorg. nuclear Chem. Letters 4, 101 (1968).
- 68) D. M. Adams, J. Chatt, J. Gerratt und A. D. Westland, J. chem. Soc. [London] 1964, 734.
- 69) R. J. H. Clark und C. S. Williams, J. chem. Soc. (A) [London] 1966, 1425.
- 70) J. M. Jenkins und J. G. Verkade, Inorg. Chem. 6, 2250 (1967).

Die beobachteten ν M-X liegen alle im Bereich endständiger Metall-Halogen-Valenzschwingungen. Demgemäß können Assoziationen der spiroheterocyclischen Einheiten (VIa-c) und (XII) über Halogenbrücken zu hochpolymeren Strukturen mit fünffach ⁷¹⁾ oder sechsfach koordinierten Metall(II)ionen, wie dies auf Grund der Unlöslichkeit der Verbindungen in weniger polaren Solvenzien denkbar wäre, ausgeschlossen werden. Da weiterhin bei halogenverbrückten Polymeren, infolge der erhöhten Zahl an Halogenen in der Koordinationssphäre der Metalle, mit spinfreien Anordnungen zu rechnen ist, steht derartigen Strukturen auch der beobachtete Diamagnetismus entgegen.

Von vornherein nicht gänzlich auszuschließen sind dagegen hochpolymere, spiroheterocyclische Strukturen (VI') und (XII') mit ebenfalls quadratisch-planar koordinierten Nickel(II)- und Platin(II)ionen, aber viermal einzähnig wirken-



(R = C₆H₅; VI'a-c: M = Ni; X = Cl, Br, J; XII': M = Pt; X = Cl)

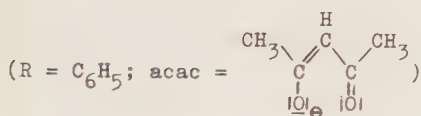
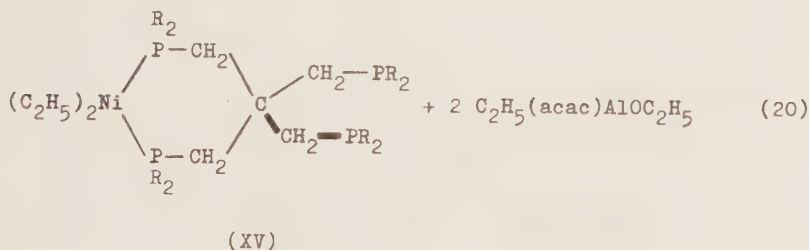
71) M. Ciampolini und N. Nardi, Inorg. Chem. 6, 445 (1967).

dem Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan. Nachdem jedoch der Ligand seinen größten Chelateffekt ¹³⁾ nur als zweimal zweizähniger Komplexligand erreicht und in zahlreichen Untersuchungen ^{14-17,23)} noch keinerlei Hinweise für eine partielle, oder viermal einzähnige Wirkungsweise erhalten werden konnten, muß angenommen werden, daß derartige zwölfgliedrige spirocyclisch verknüpfte Ringsysteme weder thermodynamisch begünstigt, noch stabil sind. Dementsprechend wird den monomeren, spiroheterocyclischen Strukturen (VI) und (XII) der Vorzug gegeben, zumal diese monomere Struktur im Falle des Palladiumchlorid-Komplexes eindeutig belegt werden konnte. Die verschiedenartigen Löslichkeitseigenschaften der spiroheterocyclischen Nickel(II)-, Palladium(II)- und Platinhalogenid-Komplexe dürften in den unterschiedlichen Bindungspolaritäten und -festigkeiten, sowie im Molekulargewicht der Verbindungen begründet sein.

C) Versuche zur Darstellung spiroheterocyclischer Organonickel-, -palladium- und -platin-Komplexe

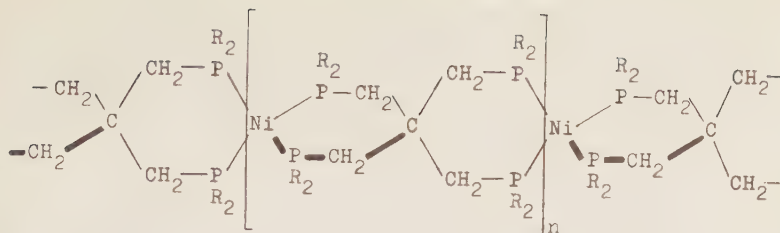
Wie zuvor schon erwähnt, sind Organonickel-, -palladium- und -platin-Komplexe vom Typ $R_2M(PR_3)_2$ ($M = Ni, Pd, Pt$; $R =$ organische Reste) durch Umsetzung von entsprechenden Metallhalogenidkomplexen $X_2M(PR_3)_2$ mit Grignard-Reagenzien zugänglich. Diese Reaktion läßt sich jedoch nicht auf die spiroheterocyclischen Nickel-, Palladium- und Platinhalogenid-Komplexe übertragen. Das hat seine Ursache darin, daß z. B. die spiroheterocyclischen Nickel(II)halogenid-Komplexe einerseits in unpolaren Solvenzien unlöslich sind, und hierin mit Grignard-Reagenzien nicht zur Umsetzung gebracht werden können, andererseits in polaren Solvenzien zerfallen. Da der Platin(II)-Komplex in sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, war auch hier eine Umsetzung mit Grignard-Lösungen nicht zu erreichen. Beim Palladium(II)-

Nachdem unter den gewählten Reaktionsbedingungen das gemäß (19) gebildete Diäthylaluminiumacetylacetonat ⁷⁶⁾ nicht unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zerfällt, kann als Hinweis für die gleichzeitige intermediäre Bildung eines instabilen, spiroheterocyclischen, oder möglicherweise auch nur eines monocyclischen [Gl. (20)] Nickeldiäthylkomplexes die Tatsache gewertet werden, daß die Reaktion (19) von einer nicht zu vernachlässigenden Äthan- und Äthylenentwicklung (Molverhältnis 1:1), sowie von einer geringfügigen Nickelabscheidung begleitet wird.



Da, wie an Hand des spiroheterocyclischen Zinkdiäthylkomplexes (II) gezeigt werden konnte, derartige Komplexe leicht unter Dismutation der Äthylgruppen in Äthan und Äthylen, Abscheidung von Metall und Freisetzung des Liganden zerfallen [Gl. (4)], erscheint es denkbar, daß es auch hier zunächst

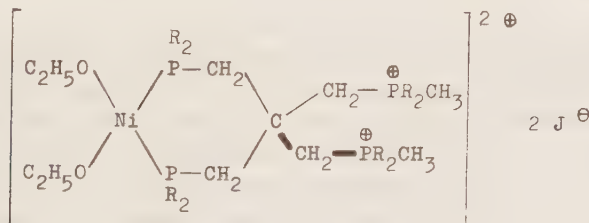
76) B. Bogdanović, Angew. Chem. 77, 1010 (1965).



(R = C₆H₅)

(XVII)

Der aus der filtrierten, rotbraunen Reaktionslösung durch Fällung mit Petroläther zugängliche ockerfarbene Niederschlag enthält neben dem orangefarbenen, monocyclischen Nickeldiäthoxid-Komplex (XIV) zunächst noch geringe Mengen Nickelacetylacetonat. Ein gleichzeitiges Vorliegen von irgendwelchen Nickelalkyl-Komplexen kann ausgeschlossen werden, da es weder bei der Pyrolyse des Niederschlages noch bei der Behandlung desselben mit Äthanol zur Bildung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen kommt. Zur Reinigung wird der Nickeldiäthoxid-Komplex aus Benzol mit Äthanol umgefällt. Zusammensetzung und monomerer Bau der Verbindung folgen aus Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmungen. Die unerwartete, nur zweizählige Wirkungsweise des Liganden wird durch Umsetzung mit Methyljodid, die zur Quarternisierung der beiden freien, tertiären Phosphingruppen und Bildung eines gelben Methylphosphoniumjodid-Komplexes (XVIII) führt, bewiesen.



(R = C₆H₅)

(XVIII)

Das IR-Spektrum des Nickeldiäthoxid-Komplexes (XIV) zeigt neben den hier weggelassenen Absorptionen des Liganden 9,14,16,17) die für Äthylatgruppen charakteristischen Banden 77,78) (Tab. 4). Ihre Zuordnung erfolgt durch Ver-

Tabelle 4

Charakteristische IR-Absorptionen der $\text{Ni}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppe

Zuordnung	$[\text{cm}^{-1}]$	Intensität	Zuordnung	$[\text{cm}^{-1}]$	Intensität
δCH_2	1412	m	$\nu_{\text{as}}\text{C-C-O}$	1041	m
δCH_3	1380	Sch		1017	m
νCH_3	1120	s-m	$\nu_{\text{s}}\text{C-C-O}$	853	m
				837	m
Abkürzungen wie in Tabelle 1					

gleich mit dem Schwingungsspektrum des Äthylfluorids 79,80) und in Anlehnung an eine Arbeit von Lutz 78). Da die beiden Äthoxidgruppen zueinander im Takt und Gegentakt schwingen können und infolge ihrer kovalenten Bindung an das Nickel eine Kopplung möglich ist, sind $\nu_{\text{as}}\text{C-C-O}$ und $\nu_{\text{s}}\text{C-C-O}$ aufgespalten. Allerdings kann für die Bande bei 837 cm^{-1} nicht

77) F. H. Seubold, J. org. Chemistry 21, 156 (1956).

78) H. D. Lutz, Z. anorg. allg. Chem. 356, 132 (1968).

79) H. J. Becher et al., Zuordnung und Ausdeutung von Schwingungsspektren S. 34 (Aus Vorträgen und Übungen des Ferienkurses über die Zuordnung und Ausdeutung von Schwingungsspektren, 24.9. - 30.10.1963 Freudenstadt).

80) D. C. Smith, R. A. Saunders, J. R. Nielsen und E. E. Ferguson, J. chem. Physics 20, 847 (1952).

ausgeschlossen werden, daß sie möglicherweise einer ρCH_2 angehört. Der Nickeldiäthoxid-Komplex (XIV) zeigt den für eine quadratisch-planare Koordination des Nickels zu erwartenden Diamagnetismus. Da Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan mehrzählig nur cis-konfigurierend wirken kann, befinden sich auch die beiden Äthoxidgruppen zueinander in cis-Stellung. Demgemäß besitzt das Koordinationspolyeder des Nickel(II) eine C_{2v} -Symmetrie. In Übereinstimmung mit der großen Ligandenfeldaufspaltung bei quadratisch-planaren Komplexen wird die Bande, die dem energieärmsten d-d-Übergang entspricht, erst bei 25350 cm^{-1} (in Benzol) beobachtet. Sie wird gemäß einer C_{2v} -Symmetrie, dem $^1A_1 \rightarrow ^1B_2$ Übergang ⁴⁸⁾ [in D_{4h} : $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ ($d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$) ⁶⁴⁾] zugeordnet. Die drei weiteren spinerlaubten Übergänge $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$, $^1A_1 \rightarrow ^1B_2$ und $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$ konnten nicht beobachtet werden, da sie von einer nach kürzeren Wellen anschließenden intensitätsstarken Charge-Transfer-Bande überdeckt werden.

Der Beweis dafür, daß es sich bei der isolierten Verbindung um einen Nickeldiäthoxid- und nicht um einen Nickeldiäthyl-Komplex handelt, kann nicht nur auf IR-spektroskopischem Wege, sondern auch durch die thermische Zersetzung der Verbindung erbracht werden. Ein ^1H -NMR-spektroskopischer Beweis scheiterte an der begrenzten Löslichkeit der Verbindung in den dafür in Frage kommenden Lösungsmitteln.

II) Die thermische Zersetzung eines Nickeldiäthoxid-Komplexes

Erhitzt man den Nickeldiäthoxid-Komplex (XIV) im Vakuum auf 240° , so entstehen hierbei, abgesehen von möglichen Spuren CO_2 , keinerlei bei Raumtemperatur gasförmige Produkte. Die bei der Pyrolyse abdestillierende gelbe Flüssigkeit besteht nach gaschromatographischer Trennung und Analyse vorwiegend aus Athanol und Benzol und zu geringeren Anteilen aus

Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Aceton, n-Butanol, Essigsäure-äthylester und Diacetyl. Letzteres verleiht dem Flüssigkeitsgemisch seine gelbe Farbe. Die nach einiger Zeit aus dem Flüssigkeitsgemisch auskristallisierende Substanz ist identisch mit Diphenyl. In dem festen Pyrolyserückstand finden sich neben geringen Mengen an Polymerisaten unbekannter Struktur (Acetaldehydpolymerisate?) und elementarem Nickel, Nickelhydrid ($\nu_{\text{Ni-H}} 1890 \text{ cm}^{-1}$), der Ligand und Sauerstoffderivate des Liganden ¹⁸⁾.

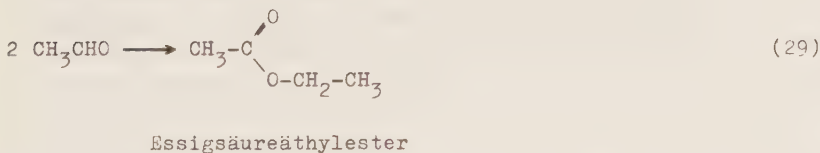
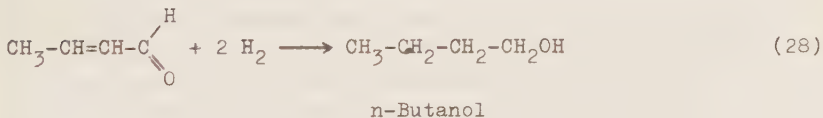
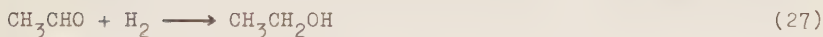
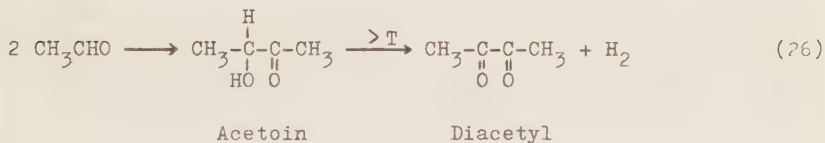
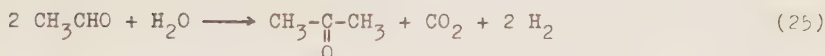
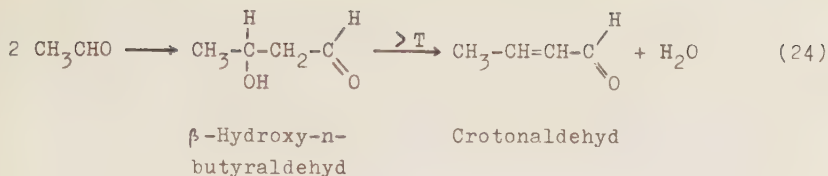
Die beobachteten Pyrolyseprodukte legen folgenden Reaktionsablauf nahe. Zunächst zerfällt der Nickeldiäthoxid-Komplex (XIV), hier mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{NiL}$ abgekürzt, unter Freisetzung des Liganden in Äthanol, Acetaldehyd und elementares Nickel [Gl. (22)]. Sieht man von dem Liganden L ab, so wurde die Bildung der drei anderen Produkte bereits von Meerwein et al. ⁸¹⁾ bei der Pyrolyse des Nickeldiäthylats festgestellt. Weitere Pyrolyseprodukte fanden sie allerdings nicht. An Hand des vorliegenden Beispiels konnte gezeigt werden, daß es auch in einem nicht unerheblichen Maße zur Bildung von Nickelhydrid kommt, das hier nur mehr oder minder symbolisch als NiH_2 formuliert sei. Sein Auftreten dürfte auf eine Zerfallsreaktion entsprechend Gleichung (23) zurückzuführen sein.



(L = Ligand)



81) H. Meerwein und E. Geschke, J. prakt. Chem. 147, 203 (1936).



Daß Acetaldehyd nicht entsprechend den Gleichungen (22) und (23) als Hauptbestandteil der thermischen Zersetzung gefunden wird, hat seine Ursache darin, daß alle weiteren flüssigen Produkte, soweit sie nicht wie Benzol und Diphenyl dem Liganden entstammen, als Folgeprodukte des Acetaldehyds anzu-

sprechen sind. So erklärt sich die Bildung von Crotonaldehyd dadurch, daß zunächst in einer "Aldolkondensation" β -Hydroxy-n-butyraldehyd entsteht, der dann bei erhöhter Temperatur sehr leicht Wasser abspaltet und in Crotonaldehyd übergeht [Gl. (24)]. Das hierbei in Freiheit gesetzte Wasser dürfte, wie aus dem Auftreten von Aceton hervorgeht, vorwiegend mit Acetaldehyd gemäß Gleichung (25) reagieren. Der Bildung von Diacetyl [Gl. (26)] liegt aller Wahrscheinlichkeit eine Acyloinkondensation zu Grunde, die zunächst zu Acetoin und dann unter Wasserstoffabspaltung zu Diacetyl führt. Da kein Wasserstoff gefunden wurde, ist anzunehmen, daß unter dem katalytischen Einfluß von Nickel bzw. Nickelhydrid sämtlicher bei den Reaktionen (25) und (26) freiwerdende Wasserstoff in Hydrierungen von Acetaldehyd [Gl. (27)] und von Crotonaldehyd [Gl. (28)] zu Äthanol bzw. n-Butanol verbraucht wird. In einer Tischtschenko-Reaktion, die eine Disproportionierung des Acetaldehyds darstellt, kondensiert dieser außerdem zu Essigsäureäthylester [Gl. (29)].

Während aus diesen Reaktionen das Schicksal der Nickel-diäthoxid-Gruppe bei der Pyrolyse klar hervorgeht, ist über das des Phosphinliganden nur soviel bekannt, daß teilweise Phenylgruppen abgespalten werden, und daß sich diese zu Diphenyl zusammenlagern oder möglicherweise mit Wasserstoff zu Benzol reagieren. Weiterhin werden, wie aus dem IR-Spektrum des Pyrolyserückstandes ersichtlich, Phosphinoxidgruppen-haltige Derivate ¹⁸⁾ des Liganden gebildet. Ihre Entstehung aus dem tetratertiären Phosphin ist ungeklärt. Für die Sauerstoffübertragung dürften in erster Linie wohl primär die Äthoxidgruppen selber, oder sekundär der Acetaldehyd und das gemäß [Gl. (24)] gebildete Wasser in Frage kommen.

Bemerkenswert erscheint, daß der im Pyrolyserückstand enthaltene Ligand und seine Phosphinoxidderivate ¹⁸⁾ mit Nickelhydrid benzollösliche, dunkelgrüne Komplexe bilden, deren mittleres Molekulargewicht um 850 liegt. Sämtliche Versuche, dieses nur in geringen Mengen zugängliche Substanz-

gemisch durch chromatographische Verfahren zu trennen, schlugen fehl, da hierbei Zersetzungsreaktionen eintreten. Das IR-Spektrum des Gemisches zeigt neben den charakteristischen Ligandenabsorptionen ^{9,14,16,17)} Banden bei 1880 und 1180 cm⁻¹, die Ni-H- bzw. P-O-Valenzschwingungen zugeordnet werden. In Gegenwart von Feuchtigkeit färbt sich die Substanz braun. Gleichzeitig kommt es zu einer deutlichen Intensitätsabschwächung der Ni-H-Valenzfrequenz, die schließlich vollständig verschwindet.

D) Das komplexchemische Verhalten von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan gegenüber Kobalt(II)halogeniden

Im Anschluß an die Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ gegenüber Nickel(II)halogeniden lag es nahe, dieses auch gegenüber Kobalt(II)halogeniden zu untersuchen. Dabei war es nicht nur von Interesse, etwaige Ausgangsmaterialien für Synthesen von Organokobalt-Derivaten in die Hand zu bekommen, sondern u. U. auch neue Wirkungsweisen des Liganden kennenzulernen. Wie in zahlreichen Arbeiten gezeigt werden konnte, bieten nämlich gerade die Kobalt(II)halogenide Anlaß zu mannigfaltigen Koordinationsmöglichkeiten. So konnten z. B. mit Kobalt(II)halogeniden tetraedrisch ⁸²⁾, quadratisch-planar ⁸³⁾, trigonal-bipyrami-

82) R. L. Carlin, Transition Metal Chemistry, Vol. 1, S. 1-32, Marcel Dekker Inc., New York 1965.

83) F. A. Cotton und R. H. Holm, J. Amer. chem. Soc. 82, 2979 (1960).

dal 2,84), tetragonal-pyramidal 85,86,87), oktaedrisch 82) und dodekaedrisch 88) koordinierte Komplexe dargestellt werden.

Um Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan die Möglichkeiten zu geben, entsprechend den Formen a - d (Seite 3) sämtliche Donorfunktionen auszuüben, wurde es zunächst mit den Kobalt(II)halogeniden, CoX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), im Molverhältnis 1:4 in äthanolischer Lösung im Einschlußrohr bei 60° umgesetzt. Dabei zeigte es sich, daß $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit CoCl_2 und CoBr_2 entsprechend Gleichung (30) bevorzugt dunkelviolette, in unpolaren Solvenzien unlösliche, 1:2-Komplexe bildet. In geringem Umfange entstehen jedoch auch gleichzeitig braune, in halogenierten Kohlenwasserstoffen gut lösliche und daher leicht abtrennbare 1:1-Komplexe [Gl. (31)].



($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)



($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

84) T. L. Blundell, H. M. Powell und L. M. Venanzi, Chem. Commun. 1967, 763.

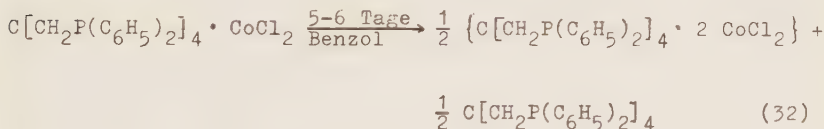
85) T. Boschi, M. Nicolini und A. Turco, Coordin. Chem. Rev. 1, 269 (1966).

86) W. D. Horrocks, Jr., G. R. Van Hecke und D. D. Hall, Inorg. Chem. 6, 694 (1967).

87) G. Dyer und D. W. Meek, J. Amer. chem. Soc. 89, 3983 (1967).

88) F. A. Cotton und J. G. Bergman, J. Amer. chem. Soc. 86, 2941 (1964).

Letztere werden bevorzugt gebildet, wenn man $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $CoCl_2$ im Molverhältnis 1:1 und mit $CoBr_2$ im Molverhältnis 1:1 bis 1:6 umsetzt und die Reaktionen in siedendem Athanol bei ca. 80° durchführt. Im Falle des $CoBr_2$ entsteht bei Anwendung eines Molverhältnisses von 1:6 zwar zunächst der 1:2-Komplex, jedoch läßt sich dieser durch Verdünnen mit Athanol bei längerem Erhitzen leicht in den 1:1-Komplex überführen. Umgekehrt verhält es sich mit der Bildungstendenz und Stabilität des braunen 1:1-Komplexes $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4 \cdot CoCl_2$. Dieser lagert sich nämlich in benzolischer Lösung innerhalb von 5-6 Tagen unter Freisetzung von 0,5 Mol $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ /Mol gelöstem 1:1-Komplex wieder quantitativ in den violetten 1:2-Komplex um [Gl. (32)].



Mit CoJ_2 reagiert $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ schließlich, unabhängig von den angewandten Molverhältnissen, nur zu dem, in unpolaren Lösungsmitteln gut löslichen, braunen 1:1-Komplex.

I) Die Komplexe $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 CoX_2$ ($X = Cl, Br$)

Da die 1:2-Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich sind und sich in polaren Solvenzien, wie insbesondere Farbänderungen und Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, nur unter Änderung der Koordinationsverhältnisse lösen, konnten die Spektren und magnetischen Momente der Verbindungen lediglich im festen Zustand registriert werden.

Die bei Raumtemperatur gemessenen magnetischen Momente (Tab. 5) der Komplexe $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 CoX_2$ liegen in dem für tetraedrisch koordinierte Kobalt(II)ionen charakteristischen Bereich ⁸⁹⁾ von 4,4 bis 4,7 B.M. und ähneln denen anderer pseudotetraedrisch konfigurierter Kobalt(II)halogenid-

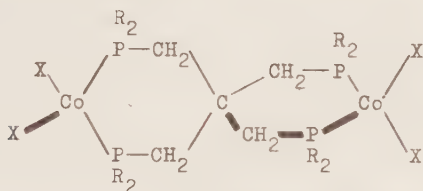
Tabelle 5

Elektronenspektren von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 CoX_2$ (X = Cl, Br)

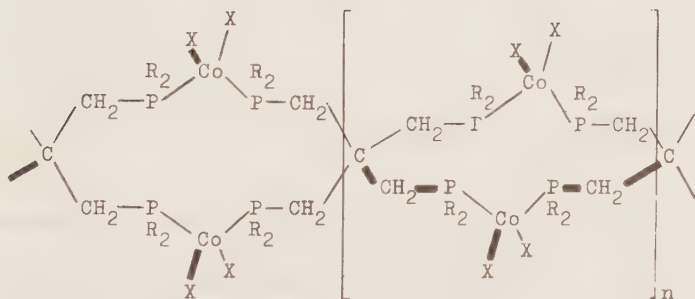
Verbindung	Magnetisches Moment μ_{eff} [B.M.]	Zuordnung	Absorptionen [cm ⁻¹]	"Schwer- punkte" [cm ⁻¹]
L · 2 CoCl ₂	4,61	$4A_2 \rightarrow 4T_1(P)$	$\nu_3 \left\{ \begin{array}{l} 20600 \\ 17200 \\ 14250 \text{ Sch} \end{array} \right\}$	17350
		$4A_2 \rightarrow 4T_1(F)$	$\nu_2 \left\{ \begin{array}{l} 11200 \text{ Sch} \\ 9700 \\ 8750 \\ 7700 \end{array} \right\} b$	9340
		$4A_2 \rightarrow 4T_2$	$\nu_1 \left\{ \begin{array}{l} 5000 \text{ Sch} \\ 4650 \\ 4170 \end{array} \right\} b$	4670
L 2 CoBr ₂	4,50	$4A_2 \rightarrow 4T_1(P)$	$\nu_3 \left\{ \begin{array}{l} 19810 \\ 16000 \\ 13350 \text{ Sch} \end{array} \right\}$	16390
		$4A_2 \rightarrow 4T_1(F)$	$\nu_2 \left\{ \begin{array}{l} 10000 \text{ Sch} \\ 8350 \\ 7300 \end{array} \right\}$	8550
		$4A_2 \rightarrow 4T_2$	$\nu_1 \left\{ \begin{array}{l} 4520 \text{ Sch} \\ 4200 \end{array} \right\} b$	4200
Abkürzungen wie in Tabelle 1, L = C[CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂] ₄				

89) B. N. Figgis und J. Lewis, in "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 6, Interscience Publishers, New York 1964.

Phosphin-Komplexe sehr 59,86,90,91). Eine Abnahme in der Reihenfolge $\text{Cl} > \text{Br}$ (Tab. 5) entspricht zwar nicht den allgemeinen Erwartungen 86,90,91), jedoch sind derartige Abweichungen keineswegs selten 59,92-94). Demgemäß dürfte den 1:2-Komplexen die monomere spirocyclische Struktur (XIX) oder die polymere spirocyclische Struktur (XX) mit pseudotetraedrisch konfigurierten Kobalt(II)ionen (Punktgruppe C_{2v}) zukommen.



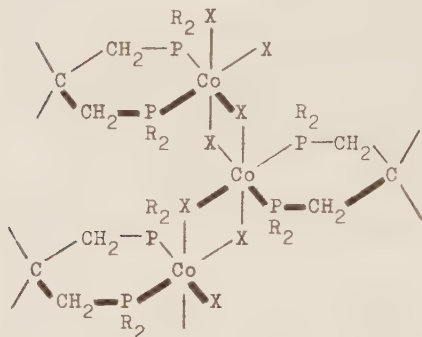
(XIX)



(R = C_6H_5 ; X = Cl, Br) (XX)

- 90) M. C. Browning, R. F. B. Davies, D. J. Morgan, L. E. Sutton und L. M. Venanzi, J. chem. Soc. [London] 1961, 4816.
- 91) F. A. Cotton, D. D. Faut, D. M. L. Goodgame und R. H. Holm, J. Amer. chem. Soc. 83, 1780 (1961).
- 92) D. E. Billing und A. E. Underhill, J. chem. Soc. (A) [London] 1968, 29.
- 93) D. E. Billing und A. E. Underhill, J. chem. Soc. (A) [London] 1968, 5.
- 94) W. J. Eilbeck, F. Holmes, C. E. Taylor und A. E. Underhill, J. chem. Soc. (A) [London] 1968, 128.

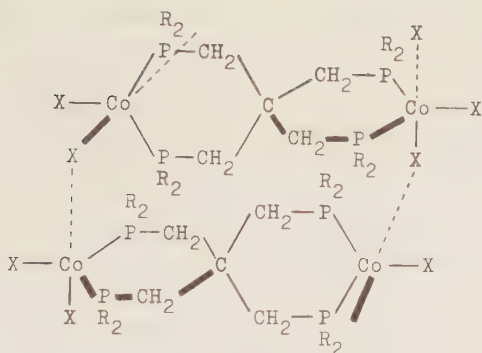
Eine polymere Struktur (XXI) mit halogenverbrückten, oktaedrisch konfigurierten Kobalt(II)ionen, wie sie auf Grund der Unlöslichkeit der Verbindungen in nichtkoordinierenden Solvenzien denkbar wäre, scheidet aus, da dann magnetische Momente zwischen 4,9 und 5,2 B.M. beobachtet werden sollten^{82,95,96}).



(R = C₆H₅; X = Cl, Br) (XXI)

Allerdings kann auf Grund der magnetischen Momente eine Struktur, die in etwa dem Typ (XXII), mit high-spin, fünffach koordiniertem Kobalt(II)^{71,97} nahekommt, nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Strukturen mit mehr als zwei P-Atomen

-
- 95) N. S. Gill, R. S. Nyholm, G. A. Barclay, T. J. Christie und P. J. Pauling, J. inorg. nuclear Chem. **18**, 88 (1961).
 96) J. de O. Cabral, H. C. A. King, S. M. Nelson, T. M. Shepherd und E. Koros, J. chem. Soc. (A) [London] **1966**, 1348.
 97) M. Ciampolini und G. P. Speroni, Inorg. Chem. **5**, 45 (1966).



(R = C₆H₅; X = Cl, Br) (XXII)

in der Koordinationssphäre der Kobaltionen brauchen dagegen nicht in Betracht gezogen zu werden, da sie, wie an den später zu behandelnden 1:1-Komplexen ersichtlich, eine low-spin Anordnung bewirken. Von den in erster Linie in Frage kommenden Strukturen (XIX) und (XX) würde zwar die polymere Struktur (XX) der Unlöslichkeit der Verbindungen am ehesten gerecht, jedoch erscheint die Ausbildung stabiler, zwölfgliedriger Ringsysteme mit viermal einzähnig wirkendem Ligand unwahrscheinlich. Möglicherweise ist die Unlöslichkeit dieser 1:2-Komplexe in unpolaren Solvenzien in der Polarität der Co-X-Bindungen und dem hohen Molekulargewicht des Liganden begründet, so daß sie auch mit einem monomeren 1:2-Komplex in Einklang gebracht werden kann.

Strukturaussagen an Hand der IR-aktiven Co-X-Valenzschwingungen sind nicht möglich, da ihre Zuordnung Schwierigkeiten bereitet. In dem Bereich der $\nu_{\text{Co-X}}$ (350 - 200 cm⁻¹) 40,69,98,99)

98) J. Bradbury, K. P. Forest, R. H. Nuttall und D. W. A. Sharp, Spectrochimica Acta, 23 A, 2701 (1967).

99) A. Sabatini und L. Sacconi, J. Amer. chem. Soc. 86, 17 (1964).

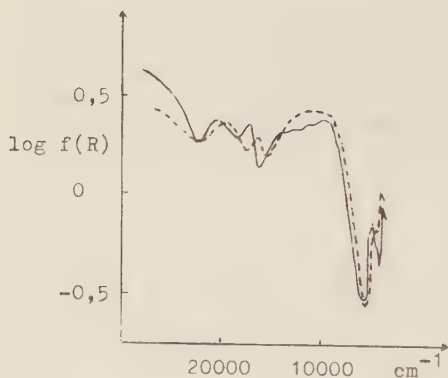


Abb. 2: Reflexionsspektren von
Lig. 2 CoCl_2 (—) und
Lig. 2 CoBr_2 (....)
(gemessen gegen MgO als
Standard)

lich für $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot 2 \text{CoCl}_2$ die bei 300 und 280 (Sch) cm^{-1}
und für $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot 2 \text{CoBr}_2$ die bei 262 cm^{-1} neu auftre-
tenden Banden $\nu\text{Co-Cl}$ bzw. $\nu\text{Co-Br}$ zuordnen.

Infolge der Unlöslichkeit der 1:2-Komplexe in nichtkoordinierend wirkenden Lösungsmitteln wurden die Elektronenspektren dieser Verbindungen fest in Reflexion aufgenommen (Abb. 2). In Übereinstimmung mit den Erwartungen ^{87,91,59)} für tetraedrisch koordinierte Co(II) -Ionen beobachtet man drei z. T. sehr breite, strukturierte Ligandenfeldabsorptionen bei ca. 17000 (ν_3), 9000 (ν_2) und 4500 (ν_1) cm^{-1} (vgl. Tab. 5, Abb. 2), die, gemäß einer T_d -Symmetrie, den spinierlaubten Übergängen

befinden sich nämlich mehr oder minder intensitätsstarke Deformations-schwingungen der $-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen ⁹⁾ und des Neopentangerüsts ⁹⁾, die möglicherweise Absorptionen der Co-X -Bindungen überdecken. Außerdem dürften teilweise Kopplungen mit den in diesem Bereich ³⁰⁾ ebenfalls auftretenden Co-P -Valenz-schwingungen stattfinden, so daß eine abgrenzende ¹⁰⁰⁾ Zuordnung als $\nu\text{Co-X}$ oder $\nu\text{Co-P}$ nur partiell möglich ist. Mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit lassen sich ledig-

¹⁰⁰⁾ D. M. Adams und J. B. Cornell, J. chem. Soc. (A) [London] 1967, 884.

$^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$, $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$ und $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ entsprechen. Der Übergang $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ (ν_1), dessen Wellenzahl direkt den Wert der Ligandenfeldaufspaltung $\Delta_t = 10 Dq$ liefert, wird im allgemeinen nicht beobachtet ¹⁰¹⁻¹⁰³). Sein Auffinden wird u. a. dadurch erschwert, daß in diesem, dem Infraroten nahen Spektralbereich, IR-Ober- und Kombinationsschwingungen organischer Liganden auftreten. Durch Vergleich mit dem Ligandenspektrum konnte jedoch ν_1 in den Spektren der beiden 1:2-Komplexe ausgesondert und zugeordnet werden. Diese Zuordnung kann als gesichert angesehen werden, nachdem die aus ν_2 und ν_3 abgeschätzten ¹⁰⁴) Dq -Werte in ausgezeichneter Weise mit den aus ν_1 direkt zugänglichen Dq -Werten übereinstimmen (Tab. 6, S. 56). Zur Abschätzung ¹⁰⁴) der Dq -Werte werden die "Bandenschwerpunkte" von ν_2 und ν_3 (Tab. 5) herangezogen ⁹³).

Da das tetratertiäre Phosphin eine nicht unerhebliche Ligandenfeldstärke besitzt, treten die drei Ligandenfeldabsorptionen relativ kurzwellig auf. Bemerkenswert ist auch die große Bandenbreite von ν_2 und ν_3 , die z. T. zu einem Überlappen der beiden Bandensysteme führt. Bandenbreite und Strukturierung der Banden werden insbesondere durch Spin-Bahn-Kopplungen verursacht, die die T-Zustände aufspalten. In Übereinstimmung hiermit resultiert aus den Ligandenfeldparametern ein relativ hoher Spin-Bahn-Kopplungskoeffizient λ' , der insbesondere beim Kobalt(II)chlorid-Komplex anomal hoch liegt und in Analogie zu den Arbeiten von Weakliem ¹⁰⁵) sogar

101) F. A. Cotton, M. Goodgame und D. M. L. Goodgame, J. Amer. chem. Soc. 83, 1777 (1961); 83, 4690 (1961).

102) H. Köhler und B. Seifert, Z. anorg. allg. Chem. 344, 63 (1966).

103) W. Beck, W. P. Fehlhammer, K. H. Stetter und S. Tadros, Chem. Ber. 100, 3955 (1967).

104) A. E. Underhill und D. E. Billing, Nature 210, 834 (1966).

105) H. A. Weakliem, J. chem. Phys. 36, 2117 (1962).

Tabelle 6

Ligandenfeldparameter von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 CoX_2$ (X = Cl, Br)

Verbindung	$\Delta_t = 10 Dq$	B' [cm ⁻¹]	B ⁰ 82,103) [cm ⁻¹]	$\beta = \frac{B'}{B^0}$	$\lambda' ^*)$ [cm ⁻¹]	$\lambda'^{105)}$ [cm ⁻¹]
L · 2 CoCl ₂	4680 (ber. ¹⁰⁴) 4670 (gef.)	844	967	0,87	-214	-178
L · 2 CoBr ₂	4220 (ber. ¹⁰⁴) 4200 (gef.)	818	967	0,85	-157	-178
*) Berechnet nach ⁹¹⁾ : $\mu_{\text{beob.}} = 3,89 - \frac{15,56 \lambda'}{\Delta_t}$ L = $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$						

Über dem Wert des freien Kobalt(II)ions gefunden wird. Weiterhin muß jedoch auch für die Aufspaltung und Breite der Absorptionsbanden die Symmetrierniedrigung in den Koordinationsphären des Kobalts von T_d z. B. im [CoCl₄]²⁻ nach C_{2v} oder sogar C_s in den 1:2-Komplexen in Betracht gezogen werden. Zwar sind derartige Aufspaltungen infolge von Symmetrierniedrigungen allgemein nicht zu erwarten ¹⁰⁶⁾, jedoch können sie insbesondere dann auftreten, wenn die, das Metallion koordinierenden Liganden in der spektrochemischen Serie weit auseinander stehen ¹⁰⁶⁾ (z. B. hier: Cl und Phosphin). Die außergewöhnliche Bandenbreite, speziell von ν_2 , die mit ca. 4000 cm⁻¹ um etwa 2000 cm⁻¹ über der "Norm" ^{101,107)} liegt,

106) H. L. Schäfer und G. Gliemann, "Einführung in die Ligandenfeldtheorie", Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1967.

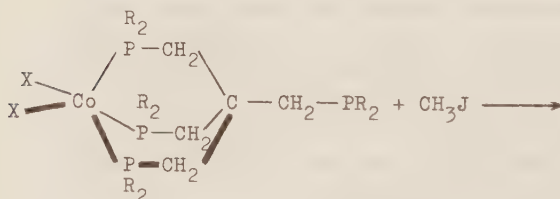
107) J. Ferguson, J. chem. Phys. 39, 116 (1963).

kann nach Ferguson ¹⁰⁷⁾, Lever und Nelson ¹⁰⁸⁾ im Sinne einer angenäherten C_{2v} -Symmetrie gedeutet werden. Da bei einer Symmetrierniedrigung von T_d nach C_{2v} die 4T_1 -Terme in 4A_2 , 4B_2 und 4B_1 und der 4T_2 -Term in 4A_1 , 4B_2 und 4B_1 aufspalten, der Grundterm 4A_2 erhalten bleibt und alle Elektronenübergänge aus dem Grundterm spinerlaubt sind, sollte man erwarten, daß alle drei Banden ν_1 bis ν_3 in je drei Komponenten aufspalten. Die beobachtete Zahl an Absorptionen (Tab. 5, Abb. 2) steht hiermit in guter Übereinstimmung. Für den Racah-Parameter B' ¹⁰⁴⁾, der ein Maß für die d-Elektronen-Delokalisierung ¹⁰⁶⁾ ist, und für den nephelauxetischen Quotienten β , der Aussagen über den kovalenten Charakter von Metall-Liganden-Bindungen erlaubt, wurden aus den Elektronenspektren Werte erhalten ¹⁰⁴⁾, die eindeutig anzeigen, daß die Kobalt-Halogen-Bindungen und hier wiederum die Kobalt-Chlor-Bindungen in den 1:2-Komplexen weitgehend ionogen zu formulieren sind. Der leichte Zerfall dieser Komplexe in polaren Solvenzien und die damit einhergehenden schnellen Änderungen der Koordinationsverhältnisse finden so ihre zwanglose Erklärung. Schließlich kann die Unlöslichkeit der 1:2-Komplexe in unpolaren Solvenzien, infolge des ionogenen Charakters der Co-X-Bindungen, auch mit einer monomeren Struktur (XIX) in Einklang gebracht werden. Wenn auch alle Resultate sehr dafür sprechen, daß die 1:2-Komplexe in der spirocyclischen Struktur (XIX) mit weitgehend ionogenen Co-X-Bindungen vorliegen, so muß abschließend jedoch erwähnt werden, daß sowohl auf Grund der Elektronenspektren als auch auf Grund der magnetischen Momente Assoziationen der spiroheterocyclischen Undecaneinheiten (XIX) und damit Übergänge zu Strukturen mit fünffach koordiniertem Kobalt(II) in einer high-spin Anordnung ⁹⁷⁾ nicht gänzlich ausgeschlossen werden können.

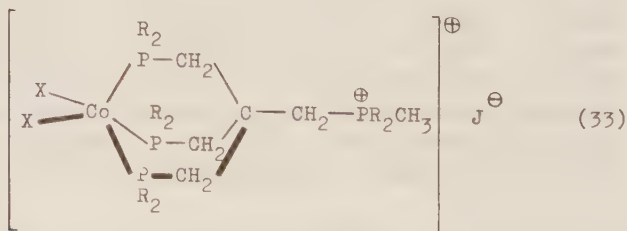
108) A. B. P. Lever und S. M. Nelson, J. chem. Soc. (A) [London] 1966, 859.

11) Die Komplexe $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4 \cdot CoX_2$ ($X = Cl, Br, J$)

Im Gegensatz zu den 1:2-Komplexen sind die braunen 1:1-Komplexe auch in weniger polaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Benzol relativ gut löslich. Auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen liegen sie in diesen Lösungsmitteln als monomere Nichtelektrolyte mit zwei homöopolar gebundenen Halogenen vor. Da $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ gegenüber einem Koordinationszentrum maximal nur dreizählig wirken kann, sollten die 1:1-Komplexe mindestens eine freie tertiäre Phosphingruppe enthalten. Tatsächlich läßt sich diese mit Methyljodid leicht nachweisen. Jedoch konnte lediglich im Falle des Kobaltjodid-Komplexes (XXIIIc) das entsprechende Methylphosphoniumjodid-Derivat (XXIVc) rein in Substanz isoliert werden.



(XXIIIa-c)



(XXIVa-c)

(a: $X = Cl$; b: $X = Br$; c: $X = J$; $R = C_6H_5$)

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß das Kobalt in den 1:1-Komplexen die Koordinationszahl 5 besitzt. Die beobachteten magnetischen Momente (Tab. 7) bestätigen dies, denn sie liegen in dem für fünffach koordinierte Kobalt(II)-low-spin-Komplexe charakteristischen Bereich ^{85-87,109)} von ca. 1,9 bis 2,5 B.M. und zeigen an, daß die 1:1-Komplexe ein ungepaartes Elektron besitzen.

Tabelle 7

Magnetische Momente und Elektronenspektren der Komplexe $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4 \cdot CoX_2$ (X = Cl, Br, J)

	X = Cl	X = Br	X = J
μ_{eff} [B.M.]	1,96	2,13	2,35
Elektronenspektren [cm ⁻¹]	19800	19200 b	20400 b
			16650 Sch
	9760 9000	8980 Sch 8230	8680 Sch 8040

Nachdem die quadratische Pyramide eine Zwischenstellung zwischen der oktaedrischen und planaren Anordnung einnimmt, sollte man für quadratisch-pyramidale Kobalt(II)-low-spin-Komplexe magnetische Momente erwarten, die zwischen den Bereichen der oktaedrischen ($\mu_{eff} = 1,8 - 2,0$ B.M.) und der quadratisch-planaren ($\mu_{eff} = 2,3 - 2,9$ B.M.) Anordnung liegen ⁸⁷⁾. Tatsächlich werden für die 1:1-Komplexe magnetische Momente gefunden, die bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen, in dem erwarteten Bereich von 2,0 bis 2,3 B.M. auftreten. Demgemäß werden für die 1:1-Komplexe möglicherweise verzerrte,

109) B. N. Figgis und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] 1954, 12.

quadratisch-pyramidale Koordinationen der Kobalt(II)-Ionen angenommen, wie sie auch bei anderen fünffach koordinierten Kobalt(II)-low-spin-Komplexen vom Typ $[\text{CoL}_2\text{X}]^+$ (L = zweizählige P-, As-, S- und Se-haltige Liganden, X = Cl, Br und J) ^{86,87} gefunden wurden. Für diese Annahme sprechen

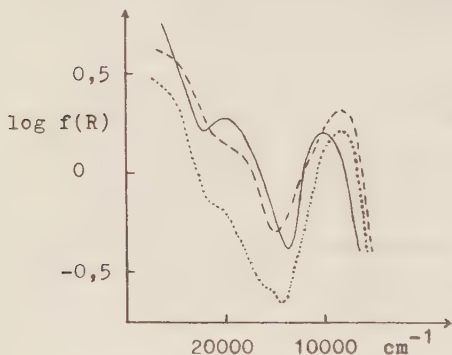


Abb. 3: Reflexionsspektren von
Lig. CoCl_2 (—),
Lig. CoBr_2 (----) und
Lig. CoJ_2 (....)
(gemessen gegen MgO als
Standard)

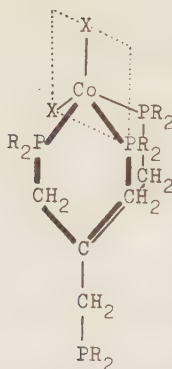
auch die in Reflexion aufgenommenen Elektronenspektren (Tab. 7, Abb. 3), denn sie zeigen, wie die quadratisch-pyramidalen Komplexe vom Typ $[\text{CoL}_2\text{X}]^+$ ^{86,87}, im wesentlichen zwei breite und intensitätsstarke Absorptionen bei ca. 20000 - 19000 und 9000 - 8000 cm^{-1} (Tab. 7), die gemäß einer C_{4v} -Symmetrie in Analogie zu Arbeiten von Gray et al. ¹¹⁰, den Übergängen ${}^2\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{B}_2$ und ${}^2\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{B}_1$ zugeordnet werden. Da die 1:1-Komplexe jedoch der Punktgruppe C_s (XXV) angehören, sind die Banden infolge der Symmetrierniedrigung verschiedentlich durch Schultern verbreitert.

Die Elektronenspektren der 1:1-Komplexe zeigen, sieht man von einer schwachen Schulter um 16000 cm^{-1} beim Kobaltjodid-Derivat ab (Tab. 7), praktisch keine Beziehungen zu denen trigonal-bipyramidalen Kobalt(II)-low-spin-Komplexe ⁵⁷). Dementsprechend dürften die quadratisch-pyramidalen 1:1-Komplexe, wenn überhaupt, dann nur geringfügig in Richtung einer trigonalen Bipyramide ^{111,112} verzerrt sein.

110) J. J. Alexander und H. B. Gray, J. Amer. chem. Soc. 89, 3356 (1967).

111) J. A. Bertrand und D. L. Phymale, Inorg. Chem. 5, 879 (1966).

112) T. L. Blundell, H. M. Powell und L. M. Venanzi, Chem. Commun. 1967, 763.



(R = C₆H₅; X = Cl, Br, J) (XXV)

Für die 1:1-Komplexe sind im IR-Spektrum zwei Co-X-Valenzschwingungen der Rassen A' und A'' zu erwarten. Aus den schon bei den 1:2-Komplexen angeführten Gründen konnten diese für die 1:1-Komplexe nur partiell beobachtet werden, so daß Strukturaussagen auf Grund der ν Co-X sehr lückenhaft sind, zumal nicht immer eine eindeutige Zuordnung möglich war (Tab. 8).

Tabelle 8

Co-X-Valenzschwingungen der $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4 \cdot CoX_2$
(X = Cl, Br, J)

Zuordnung	X = Cl	X = Br	X = J
ν Co-X (A')	352 s-m (?)	295 st	255 st
ν Co-X (A'')	273 m,b	275 m (?)	233 sst
Abkürzungen wie in Tabelle 1; weiterhin bedeutet: sst = sehr stark			

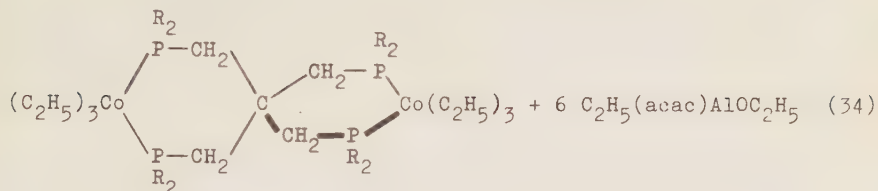
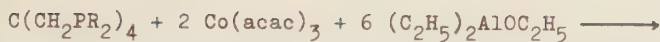
E) Ein bicyclisches Diäthylkobalthydrid-Derivat des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans ¹¹³⁾

Auch hier wurde zunächst versucht, ausgehend von den Kobalt(II)halogenid-Komplexen durch Umsetzungen mit Grignardreagenzien zu Organokobaltderivaten des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans zu gelangen. Dabei zeigte es sich, daß weder die in nichtkoordinierenden organischen Solvenzen unlöslichen 1:2-Komplexe, noch die benzollöslichen 1:1-Komplexe derartigen Reaktionen zugänglich sind.

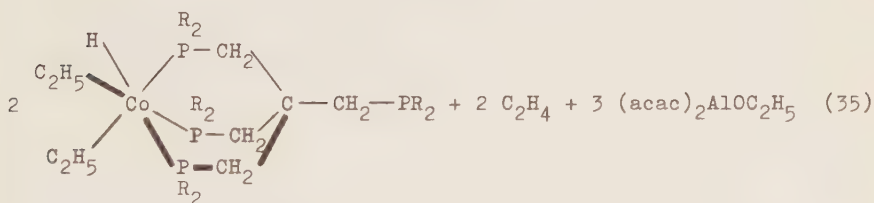
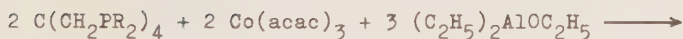
Nachdem im System Nickel(II)acetylacetonat/Diäthylaluminiumäthoxid mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan die Bildung eines mono- oder spirocyclischen Nickel-diäthyl-Komplexes wahrscheinlich gemacht werden konnte, lag es nahe, das System Kobalt(III)acetylacetonat/Diäthylaluminiumäthoxid in Hinblick auf die Bildung von Organokobaltderivaten einmal eingehender zu untersuchen.

Setzt man Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan, Kobalt(III)acetylacetonat und Diäthylaluminiumäthoxid in dem für die Synthese eines spiroheterocyclischen Kobalt-triäthyl-Komplexes (XXVI) notwendigen Molverhältnis von 1:2:6 in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur um, so wird jedoch nicht entsprechend Gleichung (34) ein spiroheterocyclischer Kobalttriäthyl-, sondern vielmehr, gemäß Gleichung (35), ein brauner, bicyclischer Diäthylkobalthydrid-Komplex (XXVII) gebildet.

113) J. Ellermann und W. H. Gruber, Angew. Chem. 80, 115 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 129 (1968).



(XXVI)



(XXVII)

(R = C₆H₅; acac = Acetylacetonat)

Die lediglich dreizählige Wirkungsweise des Liganden erklärt sich aus der bevorzugten Koordinationszahl 6 des formal in der Oxydationsstufe (+III) vorliegenden Kobalts. Ungeklärt ist dagegen die gegenüber einem Triäthylkobalt bevorzugte Bildung eines Diäthylkobalthydrids bei gleichzeitiger Äthylenentwicklung.

Nachdem die Umsetzung von $P(C_6H_5)_3$ mit Kobalt(III)acetylacetonat und Diäthylaluminiumäthoxid in N_2 -Atmosphäre zu $N_2 \cdot Co[P(C_6H_5)_3]_3$ ¹¹⁴⁾ führt, erscheint es bemerkenswert, daß bei obiger Reaktion, die ebenfalls in N_2 -Atmosphäre durchgeführt wurde, keine Anzeichen für die Bildung eines N_2 -haltigen Komplexes beobachtet werden.

Die Zusammensetzung und Struktur des diamagnetischen Diäthylkobalthydrid-Komplexes (XXVII) werden durch Elementaranalyse und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol bewiesen. Das Molekulargewicht konnte wegen der thermischen Unbeständigkeit in Lösung nicht osmometrisch bestimmt werden. Das IR-Spektrum (ν_{Co-H} : 1912 cm^{-1} s-m, charakteristische Absorptionen¹¹⁵⁾ der $Co(C_2H_5)_2$ -Gruppe [cm^{-1}]: ν_{C-H} : 2985, 2970, 2910, 2875 (alle s-m); $\delta_s CH_3$: 1169 m; ρCH_3 : 914 s-m, 891 s-m, 846 m (?), 821 m; ρCH_2 : 647 m-st; ν_{CoC_2} : 565 m, 548 s) und UV-Spektrum (ν_{max} : 28550 cm^{-1} (s-m, breit) 16750 cm^{-1} (m, breit)) zeigen Absorptionen, wie sie für einen cis-konfigurierten, oktaedrischen Kobalt(III)-Komplex (Punktgruppe C_s) zu erwarten sind¹¹⁶⁾. Die Intensitätsverhältnisse der ν_{CoC_2} stehen hiermit ebenfalls im Einklang.

Beim Erhitzen schmilzt der Diäthylkobalthydrid-Komplex ab 204° unter Zersetzung, wobei Äthan und Äthylen entstehen. IR-spektroskopische Untersuchungen am Pyrolyserückstand legen die Vermutung nahe, daß gleichzeitig ein Kobalthydrid-Komplex gebildet wird.

Der Diäthylkobalthydrid-Komplex tauscht im Gegensatz

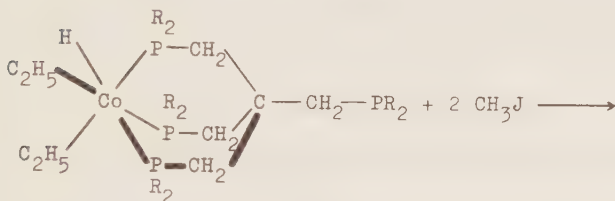
114) A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu und S. Ykeda, Chem. Commun. 1967, 79.

115) Vgl. dazu: G. E. Coates und D. Ridley, J. chem. Soc. [London] 1965, 1870; F. Oswald, Z. analyt. Chem. 197, 309 (1963).

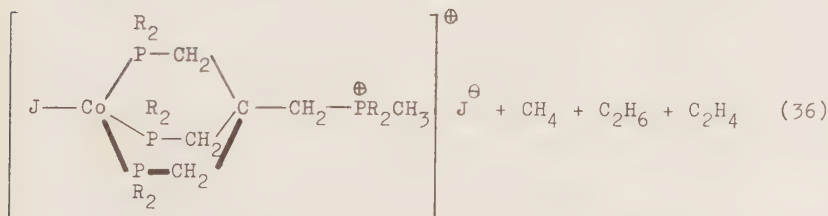
116) F. Basolo, C. J. Ballhausen und J. Bjerrum, Acta Chem. Scand. 2, 810 (1955).

zu den Hydridkomplexen H_3CoL_3 [$\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5$] ¹¹⁷⁾ und $\text{H}_2\text{Co}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ ¹¹⁸⁾ und in Übereinstimmung mit den Hydridkomplexen HCoL_2 [$\text{L} = o\text{-C}_6\text{H}_4[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ¹¹⁹⁾, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ^{120,121)}] Wasserstoff nicht gegen Stickstoff aus.

Erhitzt man die braune benzolische Lösung des Diäthylkobalthydrid-Komplexes (XXVII) mit überschüssigem Methyljodid auf 70° , so fällt unter Entwicklung von Methan, Äthan und Äthylen ein hellbrauner, diamagnetischer Kobalt(+I)-Phosphoniumjodid-Komplex (XXVIII) aus [Gl. (36)].



(XXVII)



(R = C_6H_5) (XXVIII)

- 117) A. Sacco und M. Rossi, Chem. Commun. 1967, 316.
 118) A. Misono, Y. Uchida, T. Saito und K. M. Song, Chem. Commun. 1967, 419.
 119) J. Chatt, F. A. Hart und D. T. Rosevear, J. chem. Soc. [London] 1961, 5504.
 120) F. Zingales, F. Canziani und A. Chiesa, Inorg. Chem. 2, 1303 (1963).
 121) A. Sacco und R. Ugo, J. chem. Soc. [London] 1964, 3274.

Seine Zusammensetzung und Struktur wird durch Elementaranalyse, Magnetismus (bei 20° : $\mu = 2,5$ B.M. entsprechend zwei ungepaarten Elektronen), Leitfähigkeit in DMF (1:1-Elektrolyt) und IR-Spektrum ($\nu_{\text{P-CH}_3}$ [cm^{-1}]: 660 s-m, $\nu_{\text{P-C}_6\text{H}_5}$: 1109 m-st; es fehlen die Absorptionen der $\text{HCo}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppe) bewiesen. Die Bildung von Methan erklärt sich aus der Reaktion zwischen Hydridwasserstoff und Methylcarboniumionen. Die Substitution von Hydridwasserstoff durch Jod mittels jodierter niedriger Kohlenwasserstoffe steht in Übereinstimmung mit ähnlichen Beobachtungen von Kruck et al. ¹²²⁾. Dem gleichzeitigen Auftreten von Äthan und Äthylen liegt eine Dismutation der beiden Äthylgruppen zu Grunde. Da die Bildung von n-Butan nicht beobachtet wurde, scheidet ein radikalischer Reaktionsverlauf aus.

F) Umsetzung von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan mit Diboran

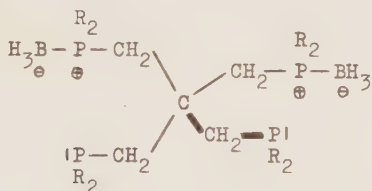
Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan bevorzugt zweimal zweizählig, weniger häufig dreizählig und äußerst selten zweizählig reagiert. Durch Koordination an BH_3 -Gruppen, die maximal nur eine Koordinationsstelle anbieten, sollte nun Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan in eine viermal, oder partiell einzähligke Wirkungsweise gezwungen werden.

Setzt man zu diesem Zweck $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit Diboran in benzolischer Lösung im Einschlußrohr bei 60° um, so kommt es entsprechend Gleichung (37)



122) Th. Kruck und W. Lang, Z. anorg. allg. Chem. 343, 181 (1966).

zur Bildung eines Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-Diboran-1:1-Addukts. Zusammensetzung und monomerer Bau der Verbindung folgen aus der Elementaranalyse und dem Massenspektrum, welches den Molekülpeak bei 837 m/e zeigt. Aus dem IR-Spektrum (Tab. 9), das den Addukten des Typs R_3PBH_3 ($R = H, C_6H_5$) sehr ähnlich ist ^{123,124)}, folgt eindeutig das Vorliegen von BH_3 -Gruppen. Demgemäß ist anzunehmen, daß Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan als zweimal einzähniger Koordinationspartner wirkt (Struktur XXIX).



($R = C_6H_5$)

(XXIX)

Da die beiden PBH_3 -Gruppen erwartungsgemäß ¹⁵⁾ über das Neopentangerüst nicht miteinander koppeln, beobachtet man nur Banden, wie sie für eine einzelne PBH_3 -Gruppe der lokalen Symmetrie C_{3v} zu erwarten sind. Die Absorptionen und ihre Zuordnung finden sich in Tab. 9 zusammengestellt. Für die Zuordnung zu den Rassen wurde davon ausgegangen, daß die intensitätsstärkeren und breiteren Banden den E-Schwingungen angehören. Von den beiden für die P-B-Valenzschwingung in Frage kommenden Absorptionen bei 678 und 595 cm^{-1} wurde die sehr scharfe und intensitätsstarke Bande bei 678 cm^{-1} der ν_{P-B} (A_1) und die breitere Bande bei 595 cm^{-1} der ρ_{BH_3} (E) zugeordnet.

123) M. A. Frisch, H. G. Heal, H. Madele und J. O. Madden, J. chem. Soc.[London] 1965, 899.

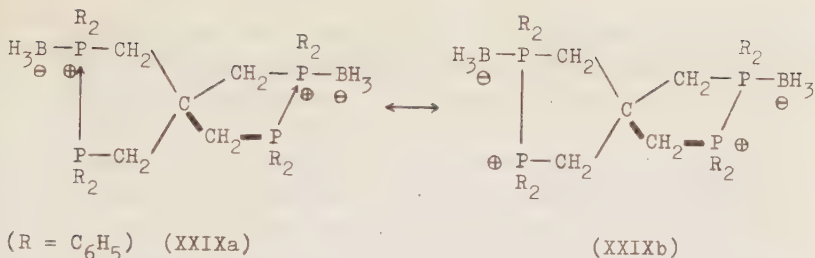
124) R. W. Rudolph, R. W. Parry und C. F. Farran, Inorg. Chem. 5, 723 (1966).

Tabelle 9

Charakteristische IR-Absorptionen von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4 \cdot B_2H_6$
in festem KBr

Zuordnung	[cm ⁻¹]	Zuordnung	[cm ⁻¹]
$\nu B-H$ (E)	2400 sst	δBH_2 (E)	1062 st,b
$\nu B-H$ (A ₁)	2284 s-m	$\nu P-B$ (A ₁)	678 st
δBH_2 (A ₁)	1145 m	νBH_3 (E)	595 st,b
$\nu_1 P-C_6H_5$	1104 st	$\nu P-P$	313 m (?)
Abkürzungen wie in Tabelle 1 und Tabelle 8			

Da die $\nu_1 P-C_6H_5$ beim Übergang vom drei- zum vier-, bzw. fünfbindigen Phosphor um ca. 20 bis 30 Wellenzahlen nach kürzeren Wellen verschoben wird, sollte man erwarten, daß das Diboran-Addukt gemäß der Struktur (XXIX) neben der für dreifach gebundenen Phosphor charakteristischen $\nu_1 P-C_6H_5$ bei 1093 cm⁻¹ 9) noch eine für vierfach gebundenen Phosphor spezifische Absorption bei ca. 1110 - 1120 cm⁻¹ 18) zeigt. Tatsächlich wird jedoch nur eine einzige sehr scharfe Absorption bei 1104 cm⁻¹ beobachtet. Aus der Verschiebung und dem Auftreten von nur einer Bande folgt, daß in dem Diboran-Addukt einheitlich nur noch Phosphoniumgruppen vorliegen. Dies kann nur dahingehend gedeutet werden, daß die einsamen Elektronenpaare der nicht koordinativ gebundenen Phosphingruppen gegenüber den koordinativ an BH₃ gebundenen, positivierten Phosphoratomen donormäßig wirksam werden. Demgemäß ist für das Diboran-Addukt eine intramolekulare spiroheterocyclische Assoziation entsprechend Struktur (XXIXa) anzunehmen.



In Übereinstimmung hiermit beobachtet man im IR-Spektrum im Bereich der P-P-Valenzschwingungen ¹²⁵⁾ eine Bande mittlerer Intensität bei 313 cm⁻¹, für die auf Grund der Intensität angenommen wird, daß sie einer P-P-Valenz- und nicht einer in diesem Bereich ebenfalls möglichen P-C₆H₅-Deformationschwingung (δ P-C₆H₅) angehört. Für eine zwitterionische Struktur (XXIXa) mit Mesomeriemöglichkeit nach (XXIXb) spricht auch der über 300° liegende Schmelzpunkt der Verbindung.

Abschließend läßt sich feststellen, daß Tetrakis(dimethylphosphinomethyl)-methan auch in dem vorliegenden Fall wieder nach einer zweimal zweizähligen Wirkungsweise strebt.

G) Versuche zur Darstellung von weiteren, neuen, vierzähligen Komplexliganden

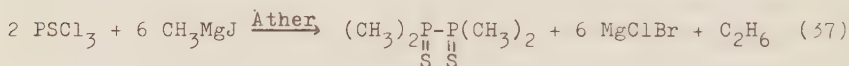
I) Versuche zur Darstellung von Tetrakis(dimethylphosphinomethyl)-methan

Um die Kenntnisse über das komplexchemische Verhalten vierzähliger Liganden zu erweitern, wurde versucht, Tetrakis(dimethylphosphinomethyl)-methan zu synthetisieren.

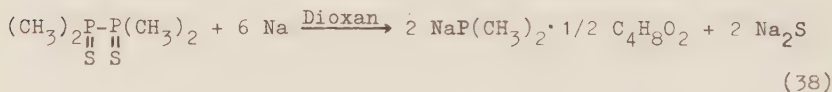
¹²⁵⁾ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1966.

Speziell auch aus IR-spektroskopischer Sicht war ein derartiger Ligand von Interesse, da durch das Fehlen der Absorptionen der Phenylgruppen ein im Vergleich zu Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan einfacheres und bandenärmeres Spektrum zu erwarten war. Obendrein sollte durch die elektronenschiebende Wirkung der Methylgruppen eine Vergrößerung der σ -Donorstärke des Liganden eintreten.

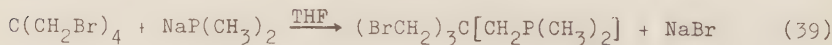
Zu seiner Darstellung wird zunächst Phosphorthiochlorid ¹²⁶⁾ mit Methylmagnesiumjodid entsprechend Gleichung (37) zu Tetramethyldiphosphindisulfid ¹²⁷⁾ umgesetzt.



Anschließend wird dieses mit Natrium in siedendem Dioxan zu Natriumdimethylphosphid ¹²⁸⁾ und Natriumsulfid gespalten bzw. reduziert [Gl. (38)].



Setzt man ersteres mit Pentaerythrittetrabromid in siedendem THF im Molverhältnis 4:1 oder größer um, so kommt es selbst nach vierzehntägiger Reaktionsdauer entsprechend Gleichung (39) nur zur Substitution eines Bromatoms durch die Dimethylphosphingruppe. Hinweise für die Bildung eines vierzähligen Alkylphosphins wurden nicht erhalten.



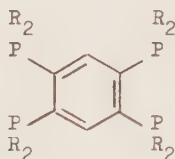
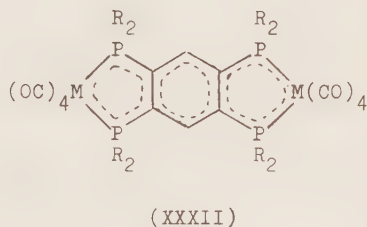
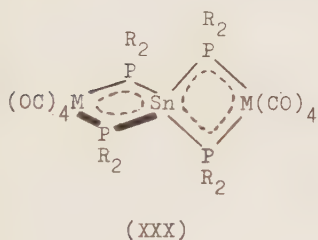
126) K. Knotz, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 128 (1949).

127) H. Niedergall und B. Langenfeld, Chem. Ber. 95, 64 (1962).

128) K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. 93, 1852 (1960).

II) Versuche zur Darstellung von 1,2,4,5-Tetrakis(diphenylphosphino)-benzol. - Die Bildung von Tetraphenyldiphosphazan

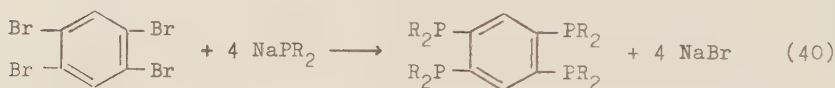
Nachdem kürzlich ¹²⁹⁾ in den spiroheterocyclischen Metallcarbonylkomplexen vom Typ (XXX) eine gewisse Elektronendelokalisierung über das spiroheterocyclische Heptansystem wahrscheinlich gemacht werden konnte, lag es nahe, die Synthese eines 1,2,4,5-Tetrakis(diphenylphosphino)-benzols (XXXI) zu versuchen, da für dieses bei Koordination an Metallcarbonyle (XXXII) ebenfalls eine Elektronendelokalisierung zu erwarten ist.



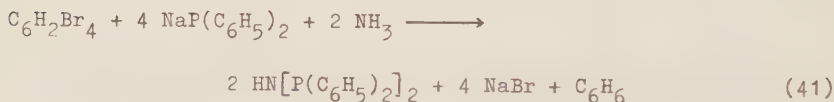
(R = C₆H₅; M = Mo, W) (XXXI)

129) J. Ellermann und K. Dorn, Z. Naturforsch. 23 b, 420 (1968).

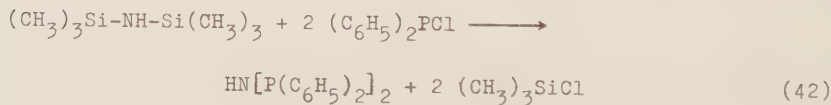
Setzt man zu diesem Zweck Natriumdiphenylphosphid und 1,2,4,5-Tetrabrombenzol ¹³⁰⁾ zunächst in flüssigem Ammoniak und zur Vervollständigung der Reaktion dann in siedendem THF im Molverhältnis 4:1 oder größer um, so wird überraschenderweise nicht gemäß Gleichung (40) das erwartete 1,2,4,5-Tetrakis(diphenylphosphino)-benzol gebildet.



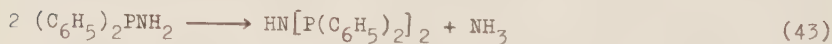
(R = C₆H₅)



Vielmehr entsteht entsprechend Gleichung (41) Tetraphenyl-diphosphazan, das kürzlich auch von Nöth et al. ¹³¹⁾ gemäß:



und von Schmitz-Du Mont et al. ¹³²⁾ nach:



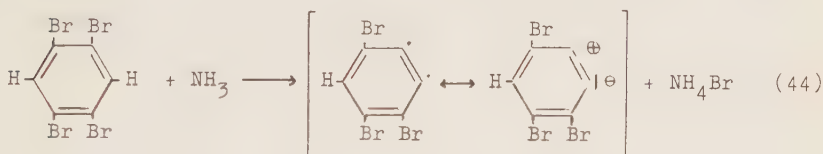
dargestellt wurde.

¹³⁰⁾ A. Scheufelen, Liebigs Ann. Chem. 231, 186 (1885).

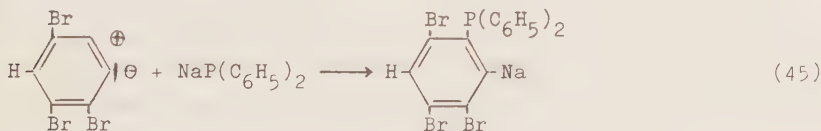
¹³¹⁾ H. Nöth und L. Meinel, Z. anorg. allg. Chem. 349, 225 (1967).

¹³²⁾ O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber, Angew. Chem. 79, 869 (1967).

Für die Bildung des Tetraphenyldiphosphazans aus 1,2,4,5-Tetrabrombenzol und Natriumdiphenylphosphid wird folgender Reaktionsablauf angenommen. Zunächst wird unter dem Einfluß des flüssigen Ammoniaks HBr aus dem 1,2,4,5-Tetrabrombenzol abgespalten. Diese Bromwasserstoffeliminierung ist beim 1,2,4,5-Tetrabrombenzol besonders begünstigt, da durch die Vicinalstellung der Bromatome die Wasserstoffatome 3 und 6 stark positiviert werden. Es erscheint denkbar, daß die Reaktion gemäß Gleichung (44) über ein Tribromdehydrobenzol abläuft,

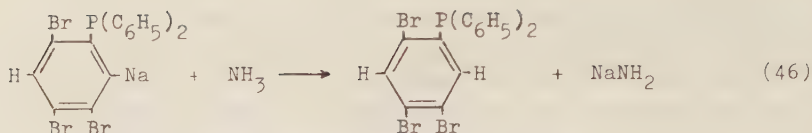


das dann in einem zweiten Reaktionsschritt Natriumdiphenylphosphid anlagert [Gl. (45)].

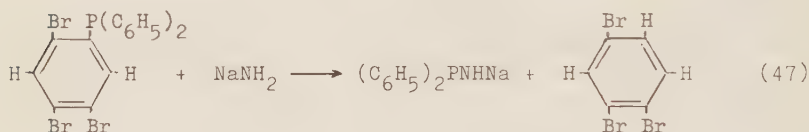


Auf Grund der bisherigen Erfahrungen ^{9,10,19,133)} ist anzunehmen, daß das so entstehende 1,3,4-Tribrom-5-natrium-6-diphenylphosphino-benzol im flüssigen Ammoniak Ammonolyse zu 1,3,4-Tribrom-6-diphenylphosphino-benzol und Natriumamid erleidet [Gl. (46)].

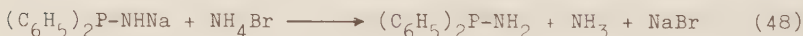
133) C. B. Wooster und N. W. Mitchell, J. Amer. chem. Soc. 52, 688 (1930).



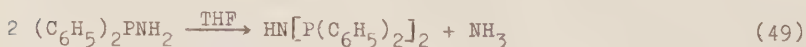
Letztere sind jedoch nicht nebeneinander beständig und setzen sich in Analogie zu der von Schmitz-Du Mont et al. ¹³²⁾ beschriebenen Reaktion zwischen Triphenylphosphin und Kaliumamid gemäß Gleichung (47) zu Natrium-diphenylphosphinamid und 1,3,4-Tribrombenzol um.



In erneuten Reaktionszyklen [analog Gl. (44) bis (46)] kann nun 1,3,4-Tribrombenzol zunächst in 1,3-Dibrombenzol, dann in Brombenzol und schließlich in Benzol übergeführt werden. Die in diesen vier Reaktionszyklen gebildeten vier Mol Natrium-diphenylphosphinamid [Gl. (47)] und vier Mol Ammoniumbromid [s. Gl. (44)] reagieren sodann entsprechend Gleichung (48) zu Diphenylphosphinamin, Ammoniak und Natriumbromid.



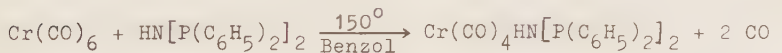
Aus der erhaltenen Menge an Natriumbromid folgt, daß alle Bromatome des 1,2,4,5-Tetrabrombenzols zu Natriumbromid übergeführt werden. Durch Erhitzen des Diphenylphosphinamins in siedendem THF tritt schließlich unter Abspaltung von Ammoniak Kondensation zu Tetraphenyldiphosphazan ein [Gl. (49)].



Die Zusammensetzung und Struktur des Tetraphenyldi-phosphazans wurde durch Totalanalyse, Molekulargewichtsbestimmung, Massenspektrum (Molekülpeak bei 385 m/e), IR- und ^1H -NMR-Spektrum bewiesen. Im ^1H -NMR-Spektrum (100 mg in 1 ml CDCl_3 , Raumtemp.) findet man das NH-Proton bei $\tau = 6,85$ ppm (Triplett, $J = \text{ca. } 4$ Hz). Erwartungsgemäß stehen Phenylprotonen und Proton am Stickstoff im Verhältnis 20:1. Bei Messungen in Pyridin (gesättigte Lösung, Raumtemp.) verschiebt sich das Signal des am Stickstoff befindlichen Protons nach $\tau = 3,85$ ppm (Triplett, $J = \text{ca. } 4$ Hz). Man erkennt daraus, daß das Tetraphenyldiphosphazan durch Wasserstoffbrücken assoziiert ist, jedoch sind diese zum Pyridin stärker ausgebildet, als zu den eigenen Molekülen.

1) Die Umsetzung von Tetraphenyldiphosphazan mit Chromhexacarbonyl

Da im Tetraphenyldiphosphazan sowohl zwei Phosphoratome als auch ein Stickstoffatom für koordinative Bindungen zur Verfügung stehen, interessierte sein komplexchemisches Verhalten. Dieses sollte durch Umsetzung mit Chromhexacarbonyl ermittelt werden. Erhitzt man hierzu die beiden farblosen Komponenten im Molverhältnis 1:1 in Benzol im Einschlußrohr drei Tage auf 150° , so entsteht unter Eliminierung von 2 Mol CO /Mol $\text{Cr}(\text{CO})_6$ eine gelbe Lösung. Aus dieser läßt sich durch Zugabe von Petroläther das gelbe, diamagnetische Disubstitutionsprodukt isolieren [Gl. (49)].



(49)

Totalanalyse und Molekulargewichtsbestimmung beweisen Zusammensetzung und monomeren Bau der Verbindung. Aus dem

IR-Spektrum (Tab. 10), das vier C-O- und vier Cr-C-Valenz- (2 A_1 , B_1 und B_2) und sechs Cr-C-O-Deformationsschwingungen (2 A_1 , 2 B_1 und 2 B_2) zeigt, folgt, daß Chromhexacarbonyl durch das Tetraphenyldiphosphazan zweizählig in cis-Stellung substituiert wurde. Während für die C-O-Valenzschwingungen (ν C-O) eine eindeutige Rassenzuordnung auf Grund der Intensitäten in Anlehnung an Arbeiten von Cotton et al. ^{134,135}),

Tabelle 10

Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{NH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ in cm^{-1}

Zuordnung	fest in KBr	gelöst in CHCl_3
ν N-H	3225 s-m	3220
ν C-O (A_1) trans	2009 st	2012 st
(A_1) cis	1919 sst	1922 st Sch
(B_1) trans	1890 sst	1903 sst
(B_2) cis	1864 sst	1886 Sch
δ Cr-C-O	692 st	
	679 st	
	650 sst	
	549 m	
	536 st	
	517 m-st	
Abkürzungen wie in Tabelle 1 und Tabelle 3		

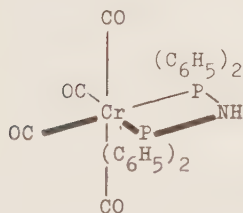
134) C. S. Kraihanzel und F. A. Cotton, Inorg. Chem. 2, 533 (1963).

135) F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. 84, 4432 (1962).

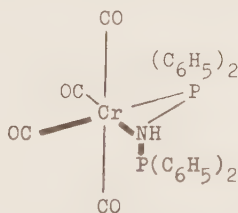
Bigorgne et al. ¹³⁶⁾ und Ellermann et al. ¹⁵⁾ gegeben werden kann, ist dies für die Cr-C-Valenz- und Cr-C-O-Deformationsschwingungen (δ Cr-C-O) nicht mehr ohne weiteres möglich. Für die Zuordnung der Banden unter 700 cm^{-1} zu den δ Cr-C-O und ν Cr-C wird auf eine frühere Arbeit von Ellermann et al. ¹⁵⁾ verwiesen. Im allgemeinen kann davon ausgegangen werden, daß die intensitätsstärkeren Banden in diesem Bereich den Deformationsschwingungen angehören. Entsprechend dem Valence bond-Formalismus:



dürfte der kurzwelligen ν C-O bei 2009 cm^{-1} die langwellige ν Cr-C bei 379 cm^{-1} und den drei langwelligen ν C-O um 1900 cm^{-1} die drei kurzwelligen ν Cr-C zwischen 400 und 420 cm^{-1} entsprechen. Auf Grund dieser Ergebnisse sind für das Tetraphenyldiphosphazan-tetracarbonyl-chrom zwei Strukturen zu diskutieren, und zwar derart, daß der Ligand entweder mit beiden P-Donatoren (XXXIIIa), oder mit einem P- und einem N-Donator (XXXIIIb) an das Chrom gebunden ist. Nachdem selbst durch mehrstündiges Erhitzen mit Methyljodid in benzolischer Lösung



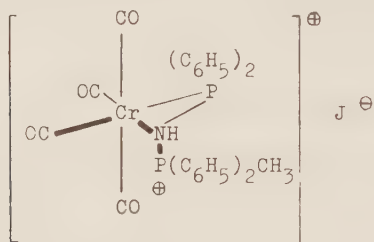
(XXXIIIa)



(XXXIIIb)

¹³⁶⁾ R. Poilblanc und M. Bigorgne, J. organometal. Chem. 5, 93 (1966).

es nicht zur Bildung eines Methylphosphoniumjodid-Komplexes (XXXIV) kommt, muß angenommen werden, daß in dem Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{HN}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ keine freie tertiäre Phosphingruppe entsprechend (XXIIIb) vorliegt. Infolgedessen wird der Verbindung die Struktur (XXXIIa) zugeschrieben.



(XXXIV)

EXPERIMENTELLER TEIL

A) Allgemeine Vorbemerkungen

I) Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in reinem Stickstoff durchgeführt. Der Stickstoff wurde mit einem Katalysator ¹³⁷⁾ bei ca. 70° vorgereinigt, mit einer Chrom(II)sulfatlösung feingereinigt und anschließend mit konz. H_2SO_4 , KOH und P_4O_{10} getrocknet. Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkrohre mit seitlich angesetztem Hahn, sowie Einschlußrohre von ca. 50 ml Inhalt mit stählernen Schutzhüllen, welche unter Verwendung von mit Hähnen versehenen Aufsätzen unter Inertgasatmosphäre geschlossen und auch geöffnet werden konnten. Fritten, Scheidetrichter, Kolben und sonstige Arbeitsgefäße waren ebenfalls mit seitlich angesetzten Hähnen versehen. Durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit gereinigtem Stickstoff wurden die Reaktionsgefäße sauerstofffrei gemacht.

II) Bemerkungen zur Analyse

Der Aufschluß der Verbindungen erfolgte entweder mit Hilfe eines Natriumperoxid-Äthylenglykol-Gemisches in einer Parrbombe oder durch Schmelzen mit Pyrosulfat. Bor wurde nach Abtrennung als Borsäuremethylester acidimetrisch, Phosphor gravimetrisch als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt. Chrom wurde nach Oxydation zu Dichromat jodometrisch mit n/10 Thiosulfat-

137) Katalysator zur Reinigung von Gasen, Hersteller: Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein.

lösung titriert. Kobalt kam als $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{SCN})_2$, Nickel als Nickel(II)diacetyldioxim und Palladium und Platin (nach Reduktion mit Ameisensäure) als Metall zur Auswage. Zur Fällung von Zink als Oxinat diente eine alkoholische Hydroxichinolin-Lösung.

Die Analyse des Chlorids erfolgte potentiometrisch, im Falle der Palladium- bzw. Platin-Komplexe gravimetrisch als AgCl . Bromid wurde nach Aufschluß mit Natrium ¹³⁸⁾ nach Volhard und Jodid nach Oxydation zu Jodat jodometrisch titriert.

Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte nach den Methoden der Mikroelementaranalyse. Die bei Reaktionen entstandenen Gase Äthan, Äthylen, Methan und Kohlenmonoxid wurden volumetrisch bestimmt und gaschromatographisch identifiziert und analysiert.

III) Bemerkungen zu den Messungen

Leitfähigkeitsmessungen wurden in einem Lyotest der Firma Lautenschläger (München) bei 50 Hz durchgeführt.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden entweder kryoskopisch in Benzol, oder osmometrisch in anderen Lösungsmitteln (Osmometer der Firma Hewlett-Packard (Modell Mechrolab)) durchgeführt. Die Massenspektren wurden mit einem einfach fokussierenden Massenspektrometer Varian MAT Typ E-4-B aufgenommen.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR 7-Spektralphotometer mit einer CsJ-Austauschoptik für den langwelligen Bereich. Routinemessungen wurden an einem Spektral-

138) G. G. Petuchov und T. V. Guseva, Z. analyt. Chem. 208, 375 (1965).

photometer Infracord Modell 137 b der Firma Perkin-Elmer vorgenommen. Für die Aufnahme der Elektronenspektren fand ein Beckman DK 2-Spektralphotometer Anwendung. Die Farbkurven wurden aus Reflexionsspektren (Standard: MgO) nach der Kubelka-Munk-Funktion ¹⁰⁶⁾ ermittelt. Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit einem 100 MHz-Gerät der Firma Jeol, Tokyo.

Die Magnetischen Momente wurden nach der Gouy-Methode bei Raumtemperatur bestimmt.

Für gaschromatographische Untersuchungen gelangte ein Gaschromatograph F 7 der Firma Perkin-Elmer zur Anwendung.

B) Darstellung der Ausgangsverbindungen

$C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ ⁹⁾ wurde nach der in der Literatur ⁵³⁾ beschriebenen Methode dargestellt. $Zn(CH_3)_2$ und $Zn(C_2H_5)_2$ gewinnt man nach der von Brauer ¹³⁹⁾ beschriebenen Weise. $Zn(C_6H_5)_2$ wurde nach einer Vorschrift von Wittig et al. ¹⁴⁰⁾ dargestellt. Nickel(II)acetylacetonat wurde nach Gach ¹⁴¹⁾, Kobalt(III)acetylacetonat nach Fernelius et al. ¹⁴²⁾ synthetisiert. Die Darstellung von Diäthylaluminiumäthoxid ^{74,75)} erfolgte in Anlehnung an Angaben von Yamamoto et al. ¹⁴³⁾.

139) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, II. Band, 2. Aufl., S. 949, F. Enke Verlag, Stuttgart 1962.

140) G. Wittig, F. Meyer und G. Lange, Liebigs Ann. Chem. 571, 167 (1951).

141) F. Gach, Mh. Chem. 21, 98 (1900).

142) B. E. Bryant und W. C. Fernelius, Inorg. Syntheses, Coll. Vol. 5, 188 (1957).

143) T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, A. Yamamoto, K. Morifuji und S. Ikeda, J. Amer. chem. Soc. 88, 5198 (1966).

Hierzu gibt man aus einem Tropftrichter unter Rühren langsam 4,86 ml (146 mMol) Äthanol zu einer Lösung von 20 ml (146 mMol) Aluminiumtriäthyl in 100 ml n-Hexan. Unter Entwicklung von Athan kommt es zu einer geringfügigen Erwärmung der Lösung. Nach anschließendem 30-minütigem Rühren wird zunächst das Lösungsmittel bei 69° unter Normaldruck und dann das Diäthylaluminiumäthoxid bei 110 - 120° im Vakuum (7 Torr) abdestilliert.

Diboran erhält man nach der Darstellungsmethode von Brown et al. ¹⁴⁴⁾.

Natriumdimethylphosphid ¹²⁸⁾ ist durch Spaltung von Tetramethyldiphosphindisulfid ¹²⁷⁾ mit Natrium, 1,2,4,5-Tetrabrombenzol ¹³⁰⁾ durch Bromierung von Benzol unter Katalyse von Eisen(II)chlorid zugänglich. Chromhexacarbonyl ¹⁴⁵⁾ wird bei hohen Drucken und erhöhten Temperaturen synthetisiert.

Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig absolutiert, destilliert und stickstoffgesättigt.

C) Neue präparative Ergebnisse

I) Spiroheterocyclische Organozink- und Zinkhalogenid-Komplexe

1) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-4-Zinkdimethyl

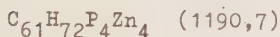
0,15 ml (2 mMol) $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und 405 mg (0,5 mMol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ werden in 20 ml Benzol 20 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird dabei gelb und trübe. Nach dem Erkalten filtriert man von dem trüben Rückstand ab (G3) und

144) H. C. Brown und P. A. Tierney, J. Amer. chem. Soc. 80, 1552 (1958).

145) W. Hafner, Dissertation TH München (1956).

fällt die Verbindung mit 15 ml Petroläther aus. Nach zwölfstündigem Stehen erhält man einen gut filtrierbaren, hellgelben Niederschlag, der von der farblosen Lösung durch eine G3-Fritte abgetrennt wird.

Die hellgelbe, pulvrige Substanz zersetzt sich beim Erhitzen ab 125° unter Gasentwicklung. Obwohl sie bei der Darstellung aus der benzolischen Lösung nicht auskristallisiert und mit Petroläther ausgefällt werden muß, ist sie im kristallinen Zustand in Benzol und anderen organischen Solvenzien praktisch unlöslich. In DMF löst sie sich unter Zerfall des Komplexes.



Ber.: C 61,54 H 6,09 P 10,41 Zn 21,96

Gef.: C 61,25 H 5,72 P 9,90 Zn 21,40

Mol.-Gew.: 540 (osmometrisch in DMF).

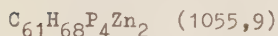
Zur Pyrolyse wird der Zinkdimethyl-Komplex (220 mg: 0,18 mMol) im evakuierten Einschlußrohr 2 Stunden auf 190° erhitzt. Das in Freiheit gesetzte Gas (4 ml; 0,17 mMol) wird abgepumpt, an einer Molekularsiebtrennsäule chromatographiert und als Methan identifiziert. Im Einschlußrohr bleibt ein gelbbraunes, harziges, in organischen Lösungsmitteln schwerlösliches Produkt zurück.

2) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetraäthyl-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dizinka-spiro[5.5]undecan

Zu 405 mg (0,5 mMol) festem $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ pipettiert man unter Stickstoff 0,1 ml (1 mMol) $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Hierauf erhitzt man die Mischung 2 Stunden auf 70°, bis eine homogene zähflüssige Phase entsteht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur kühlt man 3 - 4 Stunden mit flüssigem Stickstoff,

um ein besseres Kristallisieren der Verbindung zu ermöglichen. Sie wird so auf direktem Wege analysenrein erhalten.

Setzt man das tetratertiäre Phosphin mit überschüssigem Zinkdiäthyl (0,15 ml = 1,5 mMol) um, so ist es zweckmäßig, vor der Kühlung mit flüssigem Stickstoff 3 ml Petroläther zuzugeben, um nach der Erwärmung auf Raumtemperatur später das überschüssige $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Lösung zu halten. Nach 3 - 4stündiger Kühlung dekantiert man die flüssige Phase ab, wäscht mit 3 ml Petroläther und trocknet die Verbindung durch Erwärmen im Stickstoffstrom oder kurzzeitig im Ölvakuum. Die spiroheterocyclische, extrem luftempfindliche Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei $169,5 - 170,5^\circ$ im Einschmelzröhrchen und ist unlöslich in Petroläther, Äther, Cyclohexan, löslich in C_6H_6 , CHCl_3 , CS_2 und Trichloräthylen.



Ber.: C 69,39 H 6,49 P 11,74 Zn 12,38

Gef.: C 69,59 H 5,96 P 12,10 Zn 11,80

Mol.-Gew.: 1014 (kryoskopisch in Benzol), 840 (osmometrisch bei 36° in Benzol; hierbei tritt thermische Zersetzung ein).

In Benzol wurde keine Leitfähigkeit beobachtet.

Zur Pyrolyse wird der spiroheterocyclische Komplex im Einschlußrohr unter Vakuum eingeschmolzen und 4 Stunden auf ca. 185° erhitzt. Das durch thermische Zersetzung der Substanz erhaltene Gas wird daraufhin mit einer Töplerpumpe abgesaugt und gaschromatographisch als ein Gemisch von C_2H_6 und C_2H_4 identifiziert.

Das gelbbraune Pyrolysat wird in Benzol gelöst, vom elementaren Zink (Ausbeute: 70 % der Theorie) abfiltriert (G3) und 4 Tage im Schlenkrohr stehen gelassen. Während dieser Zeit scheiden sich weiße Flocken von Polyäthylen ab,

die auf einer G4-Fritte abgesaugt und IR-spektroskopisch identifiziert werden. Aus dem Filtrat kristallisiert nach Fällung mit Petroläther $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ in feinen, weißen Nadeln aus.

Eingewogene Menge [mg]	Pyrolyse-Dauer Temp. [Std.] [°C]		Entwickeltes Gasvolumen [ml]	Äthan [ml]	Äthylen [ml]
1056 (1,0)*	2	180	3 (0,135)*	3,00 (0,13)*	- (-)
500 (0,5)	5	185	10 (0,45)	9,31 (0,41)	0,69 (0,04)*
500 (0,5)	6	190	10 (0,45)	9,40 (0,42)	0,60 (0,03)
500 (0,5)	6	195	12 (0,539)	11,30 (0,50)	0,70 (0,035)
500 (0,5)	6	195	14 (0,62)	13,00 (0,57)	1,00 (0,05)

* Die in runden Klammern angegebenen Zahlen bedeuten [mMol]

3) 2,2,3,3,4,4,8,8,9,9,10,10-Dodecaphenyl-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dizinka-spiro[5.5]undecan

405 mg (0,5 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ werden in 20 ml Xylol gelöst und im Einschlußrohr mit 220 mg (1 mMol) $Zn(C_6H_5)_2$ versetzt. Man erwärmt 3 Tage auf 120° , wobei eine gelbe Lösung entsteht. Bei dieser hohen Temperatur fallen Zersetzungsprodukte des Zinkdiphenyls an, welche abfiltriert werden. Das Filtrat wird im Vakuum auf 3 - 5 ml eingengt und mit 10 ml Petroläther versetzt. Damit der Niederschlag gut filtrierbar ausfällt, kühlt man 5 - 10 Minuten mit flüssigem Stickstoff und saugt am nächsten Tag auf einer G3-Fritte ab. Die mikrokristalline, farblose Substanz ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sie sintert im Einschmelzröhrchen bei 180° und schmilzt bei 183° unter Zersetzung. Sie ist in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton löslich, unlöslich in Petroläther, Cyclohexan und Äther.

$C_{77}H_{68}P_4Zn_2$ (1247,1)

Ber.: C 74,15 H 5,48 P 9,91 Zn 10,48

Gef.: C 74,02 H 5,24 P 10,00 Zn 10,51

Mol.-Gew.: 1135 (kryoskopisch in Benzol).

In Benzol wurde keine Leitfähigkeit beobachtet.

Der spriocyclische Zinkdiphenyl-Komplex wird 2 Stunden im Einschlußrohr unter Vakuum auf 200° erhitzt. Das braune Pyrolyseprodukt löst sich in Benzol nur in geringem Umfang. Nach Absaugen des benzollöslichen, nicht identifizierbaren Anteils bleibt auf der G3-Fritte elementares Zink neben anderen unlöslichen Pyrolyseprodukten zurück.

4) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrachloro-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dizinka(II)-spiro[5.5]undecan

Die spirocyclische Komplexverbindung wurde auf drei Arten, nämlich in Äthanol, Benzol und Aceton dargestellt.

a) Umsetzung in Äthanol

Im Einschlußrohr werden 700 mg (5,2 mMol) $ZnCl_2$, 405 mg (0,5 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ und 7 ml Äthanol 3 - 4 Tage auf 60° erwärmt. Der Niederschlag, welcher aus einem Gemisch von ungelöstem $ZnCl_2$ und der spiroheterocyclischen Komplexverbindung besteht, wird auf einer G3-Fritte abgesaugt und zur Lösung des überschüssigen Zink(II)chlorids mit 20 - 30 ml Äthanol gewaschen. Die farblose, feinkristalline Substanz wird nach dieser Methode analysenrein erhalten.

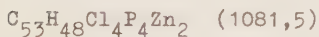
b) Umsetzung in Benzol

Erhitzt man 140 mg (1 mMol) $ZnCl_2$ und 405 mg (0,5 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$, gelöst in 15 ml Benzol, im Einschlußrohr

3 - 4 Tage auf 120° , so erhält man neben einem geringen Bodenkörper eine klare Lösung, die warm filtriert und dann mehrere Tage stehen gelassen wird. In dieser Zeit kristallisieren schöne Plättchen aus, welche abgesaugt und aus Benzol/Petroläther (1:1) umgefällt werden.

c) Umsetzung in Aceton

Durch Umsetzung in Aceton ist die Verbindung am einfachsten erhältlich. 405 mg (0,5 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ und 171 mg (1,25 mMol) $ZnCl_2$ rührt man 2 Stunden bei Raumtemperatur, wobei langsam alles $ZnCl_2$ in Lösung geht. Nach Zugabe von 40 ml Petroläther fällt die Komplexverbindung aus, welche abgesaugt (G3) und dreimal mit je 10 ml Äther und einmal kurz mit 4 ml Benzol gewaschen wird. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 265° und lösen sich in Benzol, Aceton und halogenierten Kohlenwasserstoffen. Sie sind unlöslich in Äther und Petroläther.



Ber.: C 58,87 H 4,50 Cl 13,10 P 11,53 Zn 12,08

Gef.: C 59,38 H 4,96 Cl 12,74 P 11,25 Zn 12,30

Mol.-Gew.: 1130 (kryoskopisch in Benzol), 445 (osmometrisch in DMF; Reaktion mit dem Lösungsmittel).

Leitfähigkeit: Aceton, 20° , $\nu = 840 [l \cdot Mol^{-1}]$,
 $\mu = 8,6 [\Omega^{-1}cm^2 Mol^{-1}]$.

5) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrabromo-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dizinka(II)-spiro[5.5]undecan

Es wird unter ähnlichen Bedingungen wie der chlorhaltige Spiroheterocyclus (4) durch dreistündiges Rühren von 405 mg (0,5 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit 260 mg (1,16 mMol) $ZnBr_2$ in

einem Gemisch von 5 ml Aceton und 4 ml CH_2Cl_2 dargestellt. Die mit 30 ml Petroläther gefällte und auf einer G3-Fritte gesammelte Substanz wird mit 10 ml Äther und dann mit 10 ml Benzol gewaschen. Der farblose Zink(II)bromid-Komplex sintert ab 271° und schmilzt bei 279° . Er ist in Aceton, Dichlormethan, THF und DMF löslich, in Benzol, Petroläther, Äther und Äthanol jedoch schwerlöslich.

$\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{Br}_4\text{P}_4\text{Zn}_2$ (1259,3)

Ber.: C 50,55 H 3,84 Br 25,57 P 9,84 Zn 10,38

Gef.: C 50,59 H 3,41 Br 25,70 P 10,36 Zn 10,11

Mol.-Gew.: 1080 (osmometrisch in CHCl_3 ; teilweise Spaltung durch das Lösungsmittel).

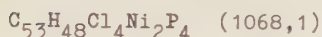
In CHCl_3 wurde keine Leitfähigkeit beobachtet.

II) Spiroheterocyclische Nickel(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)halogenid-Komplexe

1) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrachloro-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dinickela(II)-spiro[5.5]undecan

Erhitzt man im Einschlußrohr 250 mg (1 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 405 mg (0,5 mmol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$, in 20 ml Äthanol suspendiert, 48 Stunden auf 60° , so entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich alsbald hellrote Kristalle ausscheiden. Sie werden abfiltriert (G3) und mit Äthanol so lange gewaschen, bis das Filtrat nahezu farblos ist. Der im Ölvakuum getrocknete, diamagnetische Nickel(II)chlorid-Komplex ist an der Luft beständig. Er zersetzt sich beim Erhitzen über 200° unter Verfärbung nach hellviolett. Die Verbindung ist unlöslich in Aceton, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Benzol, Äthanol, Dioxan, Essigester, Cyclohexan und Petroläther. Lediglich in Acetonitril,

Acrylnitril, Nitrobenzol und DMF löst sie sich in begrenztem Umfang mit hellroter Farbe. In Pyridin erfolgt Lösung unter Farbwechsel nach grün.



Ber.: C 59,58 H 4,53 Cl 13,28 Ni 10,99 P 11,67

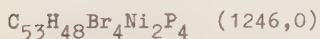
Gef.: C 59,02 H 4,90 Cl 13,06 Ni 10,80 P 11,13

Mol.-Gew.: 250 (kryoskopisch in Nitrobenzol nach 4-tägigem Stehen).

In Nitrobenzol wurde keine Leitfähigkeit beobachtet.

2) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrabromo-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-diniccela(II)-spiro[5.5]undecan

405 mg (0,5 mmol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ werden mit 400 mg (1,83 mmol) wasserfreiem NiBr_2 in 15 ml Äthanol suspendiert und 48 Stunden auf 60° im Einschlußrohr erhitzt. Das hierbei entstehende karminrote 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrabromo-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-diniccela(II)-spiro[5.5]-undecan wird abgesaugt (G3), mit 15 ml Äthanol und zweimal mit je 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die diamagnetische Substanz ist in Aceton, Benzol, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Acetonitril, Äthanol, THF, Trichloräthylen und Dioxan nahezu unlöslich. In Nitrobenzol und DMF löst sie sich mit dunkelroter und in Pyridin mit grüner Farbe. Zersetzungspunkt 296° .



Ber.: C 51,10 H 3,89 Br 25,52 Ni 9,42 P 9,94

Gef.: C 50,72 H 4,26 Br 25,72 Ni 9,19 P 9,52

Mol.-Gew.: 380 (osmometrisch in Nitrobenzol).

In Nitrobenzol weist der Komplex keine Leitfähigkeit auf.

3) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrajodo-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-diniccela(II)-spiro[5.5]undecan

Erhitzt man 405 mg (0,5 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ und 400 mg (1,27 mMol) wasserfreies NiJ_2 in 15 ml Äthanol 4 Stunden im Einschlußrohr auf 120° , so erhält man 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrajodo-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-diniccela(II)-spiro[5.5]undecan in schwarzen Kristallen. Sie werden von der rotbraunen Lösung abgesaugt (G3), mit 15 ml Äthanol und sodann zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die diamagnetische Verbindung ist in Nitrobenzol schwer, in Aceton, Benzol, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, THF, Acetonitril, Dioxan, Petroläther, Trichloräthylen und Pyridin unlöslich. Sie schmilzt bei 266° unter Zersetzung.

$C_{53}H_{48}J_4Ni_2P_4$ (1433,9)

Ber.: C 44,38 H 3,37 J 35,43 Ni 8,19 P 8,61

Gef.: C 44,40 H 3,98 J 35,25 Ni 8,60 P 8,21

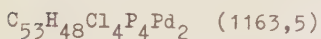
Mol.-Gew.: 405 (osmometrisch in Nitrobenzol).

Die Verbindung zeigt in Nitrobenzol keine Leitfähigkeit.

4) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrachloro-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dipallada(II)-spiro[5.5]undecan

Zunächst bereitet man eine wässrige Lösung von $(NH_4)_2[PdCl_4]$, indem man 210 mg (1,18 mMol) $PdCl_2$ mit 126 mg (2,35 mMol) NH_4Cl in 10 ml H_2O unter Rühren umsetzt. Die Reaktion ist nach ca. 3 Stunden, wenn alles $PdCl_2$ in Lösung gegangen ist, beendet. In einem zweiten Gefäß werden sodann 405 mg (0,5 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ in 40 ml Äthanol auf 60° erwärmt und unter Rühren innerhalb von 15 Minuten tropfenweise mit der rotbraunen wässrigen Lösung von $(NH_4)_2[PdCl_4]$ versetzt. Die sich nach dem Erkalten aus der braungelben Lösung abscheidenden hellgelben Kristalle werden abfiltriert

(G3), einmal mit 10 ml Äthanol und zweimal mit je 5 ml Benzol gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die diamagnetische Verbindung ist in DMF löslich, jedoch geht der Lösevorgang nur langsam vonstatten. Sie zeigt in allen anderen gebräuchlichen organischen Solvenzien praktisch keine Löslichkeit. Beim Erhitzen sintert sie ab 227° zusammen und zersetzt sich unter Schwarzfärbung bei 306° .



Ber.: C 54,71 H 4,16 Cl 12,19 P 10,65 Pd 18,29

Gef.: C 55,48 H 4,14 Cl 11,90 P 10,83 Pd 18,51

Mol.-Gew.: 1140 (osmometrisch in DMF).

In DMF wurde keine Leitfähigkeit beobachtet.

5) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrachloro-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-diplatina(II)-spiro[5.5]undecan

405 mg (0,5 mMol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ und 386 mg (1 mMol) $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ werden in 15 ml Äthanol 2 Stunden gerührt, wobei das Platinsalz in Lösung geht. Um das restliche $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ ebenfalls in Lösung zu bringen, gibt man noch 15 ml Aceton zu und rührt schließlich noch 2 Tage, bis die anfänglich dunkelbraune Lösung entfärbt ist. Der sich während dieser Zeit abscheidende farblose Niederschlag wird abgesaugt (G3) und zum Herauslösen des NaCl zunächst zweimal mit je 10 ml H_2O und dann zweimal mit je 10 ml Äthanol gewaschen. Um die Substanz von nicht umgesetzten $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ zu befreien, wird sie anschließend noch mit 10 ml Benzol gewaschen und sodann im Hochvakuum getrocknet. Die diamagnetische Verbindung ist kaum löslich in Nitrobenzol, Acetonitril und DMF und unlöslich in Äthanol, Aceton, Benzol, THF und Dioxan. Sie ist in dem untersuchten Temperaturbereich (bis 350°) thermisch stabil.

$C_{53}H_{48}Cl_4P_4Pt_2$ (1340,9)

Ber.: C 47,48 H 3,60 Cl 10,58 P 9,24 Pt 29,10

Gef.: C 47,43 H 3,74 Cl 10,20 P 8,80 Pt 29,00

III) Ein monocyclischer Nickeldiäthoxid-Komplex

1) Darstellung von 1,1-Diäthoxo-2,2,6,6-tetraphenyl-4,4-bis(diphenylphosphinomethyl)-1-nickela(II)-2,6-diphospha-cyclohexan

Zu 1,618 g (2 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ und 1,047 g (4 mMol) Nickel(II)acetylacetonat, gelöst in 15 ml Benzol, tropft man unter Rühren langsam 0,6 ml Diäthylaluminiumäthoxid aus einer Pipette zu. Unter Erwärmung und geringer Gasentwicklung verfärbt sich die Lösung von dunkelgrün nach dunkelrot. Gleichzeitig löst sich das restliche Nickel(II)acetylacetonat. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur (30 Minuten) gibt man unter Rühren weitere 0,7 ml (insgesamt 8,66 mMol) Diäthylaluminiumäthoxid zu, wobei wieder Erwärmung und geringfügige Gasentwicklung einsetzt. Nach einer Stunde filtriert man (G4) von geringen Mengen an Zersetzungsprodukten ab, engt die Lösung im Ölvakuum auf etwa 5 ml ein und fällt das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 40 ml Petroläther aus. Der ockerfarbene Niederschlag wird abfiltriert (G3), zweimal mit je 15 ml Petroläther gewaschen und im Ölvakuum getrocknet. Zur Reinigung wird die Substanz unter Rühren in 8 ml Benzol gelöst, gegebenenfalls nochmals filtriert (G4) und unter Rühren mit 40 ml Äthanol versetzt. Der hierbei ausfallende flockige, orangerote Nickeldiäthoxid-Komplex wird von der braunen Lösung abfiltriert und nach dreimaligem Waschen mit je 10 ml Äthanol im Hochvakuum getrocknet.

Die luft- und feuchtigkeitsempfindliche, diamagnetische Verbindung schmilzt ab 165° unter Zersetzung. Sie ist gut

löslich in Benzol, Aceton, CHCl_3 , THF, schwerlöslich in Petroläther, Äthanol und Cyclohexan.

$\text{C}_{57}\text{H}_{58}\text{NiO}_2\text{P}_4$ (957,7)

Ber.: C 71,49 H 6,10 Ni 6,13 P 12,94

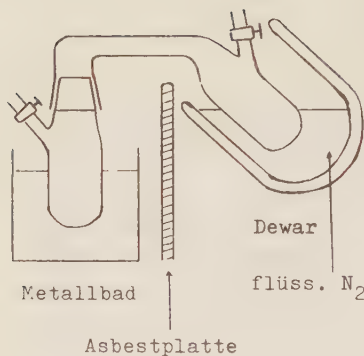
Gef.: C 71,94 H 6,14 Ni 6,32 P 12,61

Mol.-Gew.: 980 (osmometrisch in Benzol).

Zur Bestimmung der bei der Reaktion entstehenden Gase wird obige Umsetzung mit denselben Mengenverhältnissen im Einschlußrohr durchgeführt. Hierzu gibt man zunächst Tetrakis-(diphenylphosphinomethyl)-methan und Nickel(II)acetylacetonat in das Einschlußrohr und überschichtet dann die beiden Komponenten unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff, mit Benzol. Anschließend pipettiert man, ebenfalls unter Kühlung, das Diäthylaluminiumäthoxid hinzu und überschichtet auch dieses mit Benzol. Nach Abschmelzen des evakuierten Einschlußrohres läßt man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und bei dieser Temperatur 12 Stunden reagieren. Die bei der Reaktion in Freiheit gesetzten Gase werden sodann nach Einfrieren der Reaktionslösung volumetrisch bestimmt. Insgesamt erhält man 20 ml (0,89 mmol) Gas, das nach gaschromatographischer Trennung (Kieselgelsäule Jo, Perkin-Elmer) und Analyse sich als ein Gemisch aus 0,445 mmol Äthan und 0,445 mmol Äthylen erweist.

2) Thermische Zersetzung von 1,1-Diäthoxo-2,2,6,6-tetraphenyl-4,4-bis(diphenylphosphinomethyl)-1-nickela(II)-2,6-diphospha-cyclohexan

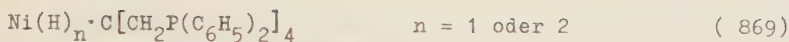
In einem Schlenkrohr von ca. 8 ml Inhalt, das mit einem weiteren, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Schlenkrohr gleichen Volumens verbunden ist, werden 700 mg (0,63 mmol) obigen Nickeldiäthoxid-Komplexes 2 Stunden im Vakuum auf



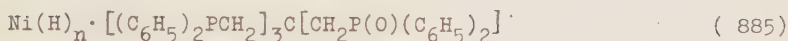
240° erhitzt. Die hierbei abdestillierenden und in dem gekühlten Rohr aufgefangenen 0,2 ml einer stechend riechenden hellgelben Flüssigkeit werden an einer Polyäthylenglykolsäule 6000 (Chemische Werke Hüls, Marl) gaschromatographisch getrennt und durch Blindproben identifiziert. Neben den Hauptbestandteilen Äthanol und Benzol findet man in deutlich geringeren Anteilen n-Butanol, Essigsäureäthylester, Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Aceton

und Diacetyl. Eine quantitative Bestimmung der Produkte war trotz der hohen Einwäge und vollständig verlaufenden Pyrolysereaktion nicht möglich, da zu geringe Volumina (2 Tropfen) an flüssigen Bestandteilen erhalten wurden. Die aus dem gelben Flüssigkeitsgemisch nach mehreren Tagen und Wochen auskristallisierende farblose Substanz ist nach dem IR-Spektrum mit Diphenyl identisch.

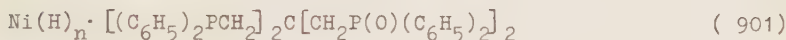
Behandelt man den schwarzglänzenden Pyrolyserückstand mit ca. 15 ml Benzol, so geht dieser bis auf geringe Mengen metallischen Nickels und anderer schwarzer Zersetzungsprodukte weitgehend mit dunkelgrüner Farbe in Lösung. Durch Zugabe von 40 ml Petroläther fällt aus der filtrierten Lösung eine dunkelgrüne diamagnetische Substanz aus, welche ab 204° schmilzt und in Benzol, CHCl₃, THF, Aceton und Äther gut löslich und in Petroläther und in Äthanol schwerlöslich ist. In Gegenwart von Feuchtigkeit zersetzt sie sich unter Braunfärbung. Auf Grund der Analysendaten und des IR-Spektrums dürfte es sich um ein Gemisch folgender Verbindungen handeln:



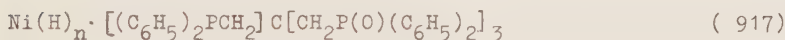
Ber.: C 73,3 H 5,7 Ni 6,8 P 14,2



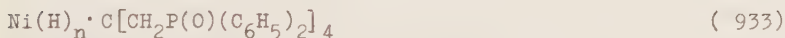
Ber.: C 72,0 H 5,6 Ni 6,6 P 14,0



Ber.: C 70,7 H 5,5 Ni 6,5 P 13,8



Ber.: C 69,5 H 5,4 Ni 6,4 P 13,6



Ber.: C 68,3 H 5,3 Ni 6,3 P 13,3

Gef.: C 66,56 H 5,47 Ni 5,88 P 14,20

Mol.-Gew.: (osmometrisch in CHCl_3) 840-895

Um zu untersuchen, ob das ockerfarbene Rohprodukt irgendwelche Nickelalkyl-Komplexe enthält, wurde dieses im Einschlußrohr im Vakuum einer thermischen Zersetzung bei 200° unterworfen. Aus der gaschromatographischen Analyse konnten keinerlei Hinweise für die Bildung irgendwelcher bei Raumtemperatur gasförmiger Kohlenwasserstoffe erhalten werden.

3) 1,1-Diäthoxo-2,2,6,6-tetraphenyl-4,4-bis[(diphenyl-methyl-phosphoniumjodid)-methyl]-1-nickela(II)-2,6-diphosphna-cyclohexan

Erhitzt man eine Lösung von 500 mg (0,52 mmol) 1,1-Diäthoxo-2,2,6,6-tetraphenyl-4,4-bis(diphenylphosphinomethyl)-

1-niccela(II)-2,6-diphospha-cyclohexan mit 2,5 ml (40 mMol) CH_3J , in 15 ml Benzol gelöst, 30 Minuten unter Rückfluß, so fällt das gelbe 1,1-Diäthoxo-2,2,6,6-tetraphenyl-4,4-bis-[(diphenyl-methyl-phosphoniumjodid)-methyl]-1-niccela(II)-2,6-diphospha-cyclohexan aus, welches abfiltriert (G3), mit Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

$\text{C}_{59}\text{H}_{64}\text{J}_2\text{NiO}_2\text{P}_4$ (1241,5) Ber.: J 20,65; gef.: J 20,40

IV) Spiroheterocyclische Kobalt(II)halogenid-Komplexe

1) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrachloro-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dikobalta(II)-spiro[5.5]undecan

Erhitzt man 400 mg (1,8 mMol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, in 20 ml Äthanol gelöst, mit 405 mg (0,5 mMol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$, das in Äthanol nur wenig löslich ist, im Einschlußrohr 48 Stunden auf 60° , so entsteht eine dunkelblaue Lösung, auf der sich tiefviolette und hellbraune Kristalle ausscheiden. Um eine möglichst quantitative Umsetzung zu gewährleisten, wird $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ im Überschuß zugegeben. Das Kristallgemisch wird abgesaugt (G3), mit Äthanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Abtrennung des in geringen Mengen entstehenden, nadelförmigen braunen $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot \text{CoCl}_2$ wird das Kristallgemisch mit 30 ml CHCl_3 gewaschen. Die zurückbleibenden, im Vakuum getrockneten, tiefvioletten Kristalle zersetzen sich an feuchter Luft langsam unter Grünfärbung. Beim Erhitzen auf über 172° im Einschluß Röhrchen tritt Verfärbung nach hellblau auf. Die Verbindung löst sich in CH_3CN und Acrylnitril mit grünblauer, in DMF und Pyridin mit grüner und in THF und Nitrobenzol langsam mit blauer Farbe.

$C_{53}H_{48}Cl_4Co_2P_4$ (1068,6)

Ber.: C 59,58 H 4,48 Cl 13,25 Co 11,03 P 11,66

Gef.: C 60,05 H 3,75 Cl 12,78 Co 11,60 P 12,02

Mol.-Gew.: 440 (osmometrisch in DMF).

Leitfähigkeit: DMF, 20° , $\nu = 895 [1 \cdot \text{Mol}^{-1}]$,
 $\mu = 60 [\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}]$.

Magnetische Messung: 20° , $\mu_{\text{eff}} = 4,61 \text{ B.M.}$

2) 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetrabromo-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dikobalta(II)-spiro[5.5]undecan

Unter vollkommen analogen Bedingungen wie oben werden 405 mg (0,5 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ und 400 mg (1,87 mMol) wasserfreies $CoBr_2$ in 20 ml Äthanol im Einschlußrohr umgesetzt. Es entstehen fast ausschließlich schwarzviolette Kristalle, die von der blauen Lösung abfiltriert (G3) und mit Äthanol gewaschen werden. Zur Abtrennung der in geringen Mengen entstandenen Verbindung $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4 \cdot CoBr_2$ wird viermal mit 10 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Die gereinigten schwarzvioletten Kristalle werden sodann im Ölvakuum getrocknet. Sie lösen sich mit violetter Farbe gut in DMF und weniger gut mit grüner Farbe in CH_3CN , Pyridin und Nitrobenzol. In Aceton, Benzol, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, Trichloräthylen, Äthanol und Dioxan sind sie nahezu unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 238° .

$C_{53}H_{48}Br_4Co_2P_4$ (1246,4)

Ber.: C 51,10 H 3,91 Br 25,55 Co 9,48 P 9,96

Gef.: C 51,11 H 4,45 Br 25,49 Co 9,31 P 9,48

Mol.-Gew.: 370 (osmometrisch in DMF).

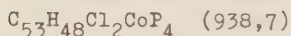
Leitfähigkeit: DMF, 20° , $\nu = 756 [1 \cdot \text{Mol}^{-1}]$,
 $\mu = 66,6 [\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}]$.

Magnetische Messung: 20° , $\mu_{\text{eff}} = 4,50 \text{ B.M.}$

V) Bicyclische Kobalt(II)halogenid-Komplexe

1) 1,1-Dichloro-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-4-diphenylphosphino-
methyl-1-kobalta(II)-2,6,7-triphospha-bicyclo[2.2.2]octan

809 mg (1 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ und 250 mg (1,06 mMol) $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ werden in 40 ml Äthanol 30 Minuten bei gleichzeitigem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Die dabei ausfallenden braunen Kristalle werden nach dem Erkalten der Lösung abfiltriert (G3), zweimal mit je 10 ml Äthanol und einmal kurz mit 5 ml Benzol gewaschen und anschließend im Ölvakuum getrocknet. Die Substanz ist in Aceton, CH_3CN , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, DMF und Benzol mit brauner Farbe löslich und in Äther, Petroläther und Athanol schwerlöslich. Beim Erhitzen tritt ab 105° Verfärbung nach schwarz auf. Bei weiterer Temperaturerhöhung sintert die Verbindung schließlich ab 135° zusammen.



Ber.: C 67,82 H 5,15 Cl 7,55 Co 6,28 P 13,20

Gef.: C 68,34 H 5,21 Cl 7,14 Co 5,80 P 12,65

Mol.-Gew.: 925 (osmometrisch in Benzol), 640 (osmometrisch in $CHCl_3$).

Sowohl in Benzol als auch in $CHCl_3$ wurde keine Leitfähigkeit beobachtet.

Magnetische Messung: 20° , $\mu_{eff} = 1,96$ B.M.

2) 1,1-Dibromo-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-4-diphenylphosphino-
thyl-1-kobalta(II)-2,6,7-triphospha-bicyclo[2.2.2]octan

Zu seiner Darstellung werden 809 mg (1 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ und 2 g (6,11 mMol) $CoBr_2 \cdot 6 H_2O$ unter Rühren in 20 ml Äthanol zum Sieden erhitzt, wobei hauptsächlich

$C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 CoBr_2$ ausfällt. Nach Verdünnen mit 50 ml Äthanol und 30-minütigem Erhitzen unter Rückfluß wird schließlich obiger 1:2-Komplex in $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4 \cdot CoBr_2$ übergeführt. Die in der Kälte aus der dunkelblauen Lösung ausfallenden braunen Kristalle werden abgesaugt (G3), mit Äthanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die feuchtigkeitsempfindliche Substanz ist mit brauner Farbe gut löslich in CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, DMF und THF und schwerlöslich in Benzol, Äthanol, Nitrobenzol und Dioxan. Ab 85° tritt langsame Verfärbung nach dunkelgrün ein; bei 223° schmilzt die Verbindung unter Zersetzung.

$C_{53}H_{48}Br_2CoP_4$ (1027,6)

Ber.: C 61,94 H 4,71 Br 15,55 Co 5,74 P 12,06

Gef.: C 62,58 H 4,87 Br 15,18 Co 5,80 P 12,10

Mol.-Gew.: 840 (osmometrisch in Chloroform).

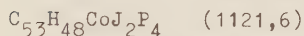
In $CHCl_3$ wurde keine Leitfähigkeit beobachtet.

Magnetische Messung: 20° , $\mu_{eff} = 2,13$ B.M.

3) 1,1-Dijodo-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-4-diphenylphosphinomethyl-1-kobalta(II)-2,6,7-triphospha-bicyclo[2.2.2]octan

809 mg (1 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ und 1000 mg (3,19 mMol) wasserfreies CoJ_2 werden in 20 ml Äthanol suspendiert und bei gleichzeitigem Rühren 20 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die aus der erkalteten violetten Lösung auskristallisierende braune Substanz wird abfiltriert (G3), mit Äthanol gewaschen und im Ölvakuum getrocknet. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in 20 ml Benzol und erhitzt die Lösung 5 Minuten unter Rückfluß. Sodann filtriert man die braune Lösung von Verunreinigungen ab (G4) und pipettiert zu der benzolischen

Lösung 40 ml Äthanol. Beim Einengen der Lösung im Ölvakuum scheiden sich langsam blättchenförmige braune Kristalle ab. Diese werden abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die luftempfindliche Substanz löst sich in Benzol, DMF, CH_2Cl_2 , Aceton, THF und Nitrobenzol mit brauner Farbe und ist schwerlöslich in Äthanol, Cyclohexan, Äther und Petroläther. Beim Erhitzen verfärbt sie sich ab 93° langsam nach grün und sintert ab 146° zusammen.



Ber.: C 56,76 H 4,31 Co 5,25 J 22,63 P 11,05

Gef.: C 57,06 H 4,44 Co 5,71 J 22,31 P 11,33

Mol.-Gew.: 1115 (osmometrisch in Benzol).

In Benzol wurde keine Leitfähigkeit beobachtet.

Magnetische Messung: 20° , $\mu_{\text{eff}} = 2,35$ B.M.

4) 1,1-Dijodo-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-4-[(diphenyl-methyl-phosphoniumjodid)-methyl]-1-kobalta(II)-2,6,7-triphospha-bicyclo[2.2.2]octan

Erhitzt man 1,1-Dijodo-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-4-diphenylphosphinomethyl-1-kobalta(II)-2,6,7-triphospha-bicyclo[2.2.2]octan mit überschüssigem CH_3J 30 Minuten unter Rückfluß in Benzol, so fällt das hellbraune Phosphoniumjodid 1,1-Dijodo-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-4-[(diphenyl-methyl-phosphoniumjodid)-methyl]-1-kobalta(II)-2,6,7-triphospha-bicyclo[2.2.2]octan aus der Lösung aus. Man saugt es auf einer G3-Fritte ab, wäscht mit Benzol und trocknet im Hochvakuum.



VI) Ein bicyclischer Diäthylkobalthydrid-Komplex

1) 1,1-Diäthyl-4-diphenylphosphinomethyl-1-hydrido-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-2,6,7-triphospha-1-kobalta-bicyclo[2.2.2]octan

809 mg (1 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ und 373 mg (1,04 mMol) Kobalt(III)acetylacetonat werden in 10 ml Benzol gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur langsam mit 0,21 ml (1,5 mMol) Diäthylaluminiumäthoxid versetzt. Unter Äthylenentwicklung schlägt die Farbe innerhalb 30 Minuten von grün nach dunkelbraun um. Von geringen Mengen Zersetzungsprodukten wird abfiltriert, im Vakuum auf 3 - 5 ml eingeengt und mit 20 ml Diäthyläther versetzt. Die sich innerhalb einer Stunde abscheidenden braunen Kristalle von 1,1-Diäthyl-4-diphenylphosphinomethyl-1-hydrido-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-2,6,7-triphospha-1-kobalta-bicyclo[2.2.2]octan werden abfiltriert, zweimal mit 10 ml Diäthyläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die extrem luftempfindliche, diamagnetische Verbindung schmilzt bei 204° unter Gasentwicklung und ist in Benzol, Aceton, $CHCl_3$ löslich, in Petroläther, Cyclohexan und Diäthyläther unlöslich.

$C_{57}H_{59}CoP_4$ (926,9)

Ber.: C 73,86 H 6,41 Co 6,35 P 13,37

Gef.: C 74,22 H 6,59 Co 6,59 P 12,98

Mol.-Gew.: 930 (kryoskopisch in Benzol).

Pyrolyse

In einem Einschlußrohr werden 500 mg (0,54 mMol) des Diäthylkobalthydrid-Komplexes vier Stunden auf 190° erhitzt. Hierbei erhält man 8 ml (0,36 mMol) Gas, welches an einer Kieselgelsäule als ein Gemisch von Äthan und Äthylen im

Molverhältnis von 1:2 identifiziert wurde. Da nur 0,66 mMol Gasgemisch pro Mol der Komplexverbindung abgetöplert werden, folgt, daß unter den gewählten Bedingungen die Pyrolyse nicht quantitativ verläuft.

2) 1-Jodo-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-4-[(diphenyl-methyl-phosphoniumjodid)-methyl]-1-kobalta(I)-2,6,7-triphospha-bicyclo-[2.2.2]octan

Erwärmt man die braune Lösung von 500 mg (0,56 mMol) 1,1-Diäthyl-4-diphenylphosphinomethyl-1-hydrido-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-2,6,7-triphospha-1-kobalta-bicyclo[2.2.2]octan in 20 ml Benzol mit 2,5 ml (40 mMol) CH_3J eine Stunde unter Rühren auf 70° , so fällt unter Gasentwicklung hellbraunes 1-Jodo-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-4-[(diphenyl-methyl-phosphoniumjodid)-methyl]-1-kobalta(I)-2,6,7-triphospha-bicyclo-[2.2.2]octan aus, welches auf einer G3-Fritte abgesaugt, mit 10 ml Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Die Verbindung ist löslich in DMF, Nitrobenzol, CH_3CN und schwerlöslich in Benzol, Petroläther, THF und CHCl_3 . Beim Erhitzen sintert sie ab 200° zusammen und wird bei 295° schwarz.

$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{CoJ}_2\text{P}_4$ (1136,7)

Ber.: C 57,07 H 4,52 Co 5,18 J 22,33 P 10,90 *

Gef.: C 56,98 H 4,60 Co 5,51 J 22,70 P 10,64

Mol.-Gew.: 390 (osmometrisch in DMF).

Leitfähigkeit: DMF, 20° , $\kappa = 1120 [\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}]$,
 $\mu = 71,40 [\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}]$.

Magnetische Messung: 20° , $\mu_{\text{eff}} = 2,5 \text{ B.M.}$

Um die bei der obigen Reaktion entstehenden Gase qualitativ und quantitativ bestimmen zu können, nimmt man die Reaktion in einem abgeschlossenen System vor.

Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden in einem Einschlußrohr 560 mg (0,6 mMol) des Diäthylkobalthydrid-Komplexes zuerst mit 10 ml Benzol und dann mit 2 ml (32 mMol) CH_3J überschichtet. Anschließend schmilzt man das mit Ölpumpe evakuierte Rohr zu und erwärmt es eine Stunde auf 70° . Hierbei fällt langsam der Kobalt(I)-jodid-phosphonium-jodid-Komplex aus. Nach Einfrieren des Reaktionsgemisches bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs wird das entstandene Gas mittels einer Töplerpumpe volumetrisch bestimmt (28 ml; 1,25 mMol). Die gaschromatographische Analyse (Kieselgelsäule) zeigt, daß es sich hierbei um ein Gemisch, bestehend aus Methan, Äthan und Äthylen handelt.

VII) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-Diboran

In einem Einschlußrohr werden auf 1 g (1,24 mMol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$, gelöst in 20 ml Benzol, bei ca. -180° im Vakuum etwa 0,5 g (18 mMol) Diboran aufkondensiert. Nach Abschmelzen des Rohres erwärmt man 2 Tage auf 60° . Währenddessen fällt ein farbloser Niederschlag aus, welcher auf einer G3-Fritte abgesaugt, mit 10 ml Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Die bei 320° unter langsamer Zersetzung schmelzende Substanz löst sich gut in DMF, weniger gut in THF, CHCl_3 und Aceton, während sie in Benzol, CH_3CN und Petroläther unlöslich ist.

$\text{C}_{53}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{P}_4$ (836,6)

Ber.: C 76,10 H 6,51 B 2,58 P 14,81

Gef.: C 76,76 H 7,02 B 2,35 P 14,52

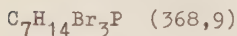
Mol.-Gew.: 837 (massenspektroskopisch).

Leitfähigkeit: DMF, 20° , $\kappa = 695 [\text{l}\cdot\text{Mol}^{-1}]$,
 $\mu = 1,96 [\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}]$.

VIII) Versuche zur Darstellung neuer vierzähliger Liganden

1) Dimethylphosphinomethyl-tris(bromomethyl)-methan

In einem Kolben werden 3,3 g (256 mMol) farbloses Natriumdimethylphosphid·1/2 Dioxan und 2 g (52 mMol) Pentaerythrittetrabromid in 100 ml THF gelöst und 14 Tage unter Rückfluß erhitzt. Währenddessen fällt NaBr aus, welches nach Erkalten der Lösung auf einer G4-Fritte abfiltriert wird. Das erhaltene klare Filtrat wird bis zur Trockene eingedampft. Sodann behandelt man den schleimigen Rückstand mit 20 ml Benzol, filtriert (G4) vom nicht umgesetzten Natriumdimethylphosphid ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird aus 30 ml Äthanol umkristallisiert, auf einer G3-Fritte gesammelt, mit 5 ml Äthanol gewaschen und im Ölvakuum getrocknet. Die Verbindung ist löslich in Benzol, THF, CHCl_3 , schwerlöslich in Petroläther, Äther und Äthanol.



Ber.: C 22,79 H 3,83 Br 64,99 P 8,39

Gef.: C 23,43 H 4,13 Br 64,40 P 7,85

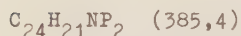
2) Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrabrombenzol mit Natriumdiphenylphosphid zu Tetraphenyldiphosphazan

In einem Reaktionsgefäß werden 18 g (0,78 gAtom) Natrium in 500 ml flüssigem Ammoniak gelöst und mit 100 g (0,38 Mol) Triphenylphosphin, welches langsam zugegeben wird, unter Rühren zu Natriumdiphenylphosphid umgesetzt. Die ammoniakalische Lösung färbt sich währenddessen tieforange. Nach Abdampfen des Ammoniaks zersetzt man das Natriumdiphenylphosphid und gleichzeitig gebildetes Natriumphenyl und Natrium-

amid durch vorsichtige Zugabe von etwa 200 ml Wasser und extrahiert das entstandene Diphenylphosphin mit Äther. Nach der Trocknung der ätherischen Phase mit wasserfreiem Na_2SO_4 geht bei der fraktionierten Destillation das Diphenylphosphin bei ca. $145 - 146^\circ$ und 10 Torr in sehr reiner Form über (Ausbeute 62 g; 0,33 Mol).

In einem 1-Liter-Kolben, welcher mit einem Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter mit Druckausgleich versehen ist, werden im Vakuum unter Kühlung mit Äthanol-Trockeneis-Mischung etwa 600 ml Ammoniak einkondensiert. Man löst darin unter Rühren 3,8 g Natrium (0,16 gAtom), gibt anschließend aus dem Tropftrichter innerhalb einer Stunde 28 ml (0,16 Mol) Diphenylphosphin zu und rührt noch 2 Stunden, um eine möglichst quantitative Umsetzung zu Natriumdiphenylphosphid zu erreichen. Zu der orangefarbenen Lösung tropft man sodann 10 g (0,025 Mol) 1,2,4,5-Tetrabrombenzol in 30 ml THF. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird nach Zugabe von weiteren 100 ml THF das Reaktionsgemisch 14 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das aus der gelben Lösung sich abscheidende NaBr (10,3 g; 0,1 Mol, entsprechend 4 Mol NaBr/Mol 1,2,4,5-Tetrabrombenzol) wird auf einer G4-Fritte abgesaugt. Anschließend versetzt man das Filtrat mit etwa 150 ml Wasser, um das überschüssige Natriumdiphenylphosphid zu zerstören und, falls man das NaBr nicht vorher abfiltrieren will, dieses darin zu lösen. Zur besseren Phasentrennung gibt man etwa 20 ml Äther zu und trennt die wässrige Lösung im Scheidetrichter von der organischen Phase (THF/Äther) ab, welche mit Na_2SO_4 getrocknet wird. Nach Abfiltrieren des Na_2SO_4 werden Äther und THF abdestilliert. Die zurückbleibende zähflüssige, farblose Masse, die noch Diphenylphosphin enthält, wird in 20 ml Benzol gelöst und durch Zugabe von 40 ml Petroläther umgefällt. Die jetzt mikrokristallin anfallende Substanz wird auf einer G3-Fritte abgesaugt, zweimal mit je 10 ml Petroläther und 20 ml Äther gewaschen und anschließend im Ölvakuum getrocknet.

Zur Reinigung wird die farblose Verbindung mit absolutem Äthanol im Soxhlet extrahiert. Sie kristallisiert im Filtrat in schönen Nadeln aus. Die in DMF, Benzol, THF, CHCl_3 lösliche, in Äthanol, Petroläther und Äther jedoch schwerlösliche Substanz schmilzt bei 140° .



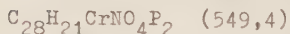
Ber.: C 74,80 H 5,49 N 3,63 P 16,08

Gef.: C 75,11 H 5,52 N 3,92 P 15,39

Mol.-Gew.: 395 (osmometrisch in DMF), 385 (massenspektroskopisch).

3) cis-Tetraphenyldiphosphazan-tetracarbonyl-chrom

Zur Darstellung der Verbindung werden 400 mg (1,15 mmol) Tetraphenyldiphosphazan und 225 mg (1,1 mmol) Chromhexacarbonyl in 16 ml Benzol gelöst und im Einschlußrohr 3 Tage auf 150° erhitzt. Unter Freisetzung von 43 ml CO (entsprechend 1,92 Mol CO/Mol $\text{Cr}(\text{CO})_6$) entsteht eine gelbe Lösung, die filtriert (G3) und mit ca. 30 ml Petroläther versetzt wird. Die ausfallende, gelbe, diamagnetische Substanz wird aus 6 ml Aceton umkristallisiert. Sie ist in Benzol, Aceton, CHCl_3 und THF gut, in Petroläther, Äthanol und Äther nur schwer löslich. Fp.: Aufschmelzen ab 217° unter Zersetzung



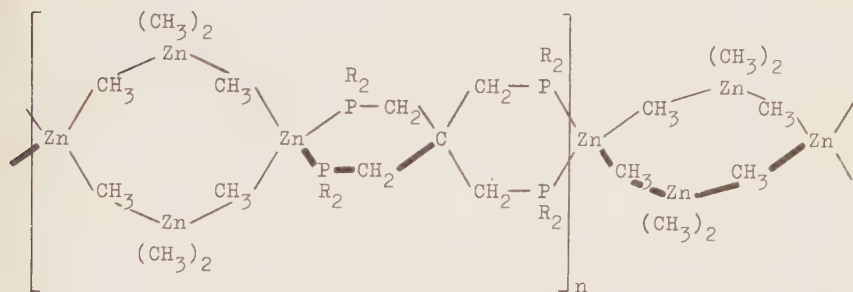
Ber.: C 61,21 H 3,85 Cr 9,47 N 2,54 P 11,28

Gef.: C 61,41 H 4,35 Cr 9,43 N 2,63 P 10,75

Mol.-Gew.: 540 (osmometrisch in CHCl_3).

ZUSAMMENFASSUNG

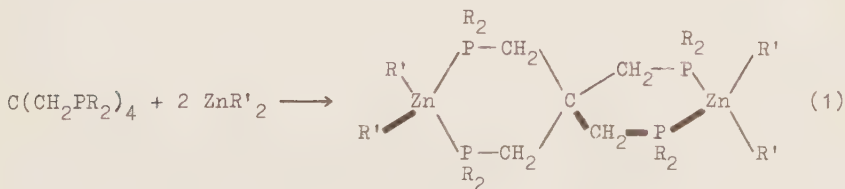
Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan, $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$, bildet mit $Zn(CH_3)_2$ einen 1:4-Komplex, $C[CH_2P(C_6H_5)_2Zn(CH_3)_2]_4$, für den auf Grund seines IR-Spektrums und seiner Unlöslichkeit in organischen Solvenzien auch eine polymere, spiroheterocyclische Struktur zu diskutieren ist:



(R = C_6H_5)

(I)

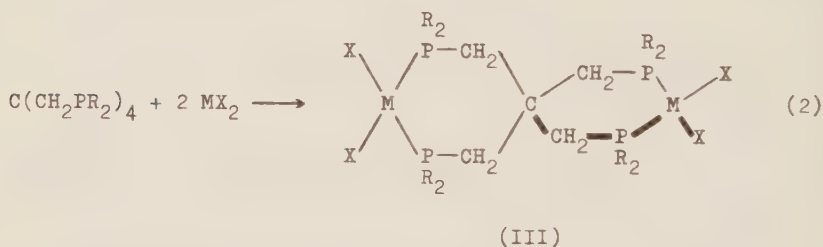
Mit $Zn(C_2H_5)_2$, $Zn(C_6H_5)_2$ und ZnX_2 (X = Cl, Br) setzt es sich gemäß Gleichung (1) zu monomeren, spiroheterocyclischen 1:2-Komplexen um.



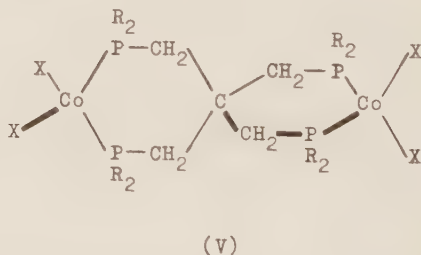
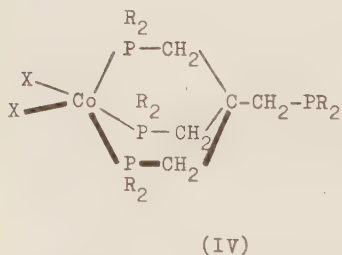
(R = C_6H_5 ; R' = C_2H_5 , C_6H_5 , Cl, Br)

(II)

Während das tetratertiäre Phosphin mit den d^8 -Metallhalogeniden MX_2 ($M = Ni, X = Cl, Br, J$; $M = Pd, Pt, X = Cl$) ebenfalls diamagnetische, spiroheterocyclische 1:2-Komplexe mit cis-konfigurierten, quadratisch-planar koordinierten Metallen bildet [Gl. (2)], reagiert es mit den Kobalt(II)halogeniden, CoX_2 ($X = Cl, Br, J$), in Abhängigkeit von den angewandten Molverhältnissen entweder zu bicyclischen 1:1- oder spiroheterocyclischen 1:2-Komplexen (IV und V).



($R = C_6H_5$; $M = Ni, X = Cl, Br, J$; $M = Pd, Pt, X = Cl$)

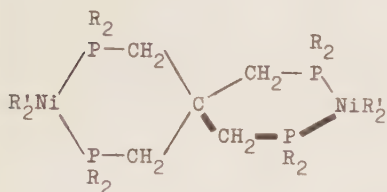


($R = C_6H_5$; $X = Cl, Br, J$)

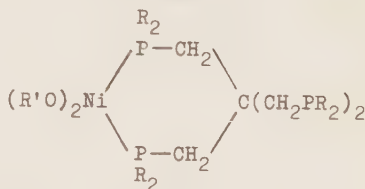
($R = C_6H_5$; $X = Cl, Br$)

In ersteren liegt das Kobalt(II) in einer tetragonal-pyramidalen low-spin, in letzteren in einer tetraedrischen high-spin Anordnung vor. Versuche, durch Umsetzung der Metallhalogenid-Komplexe (III - V) mit Grignard-Reagenzien zu spiro- oder

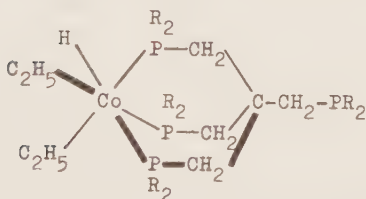
bicyclischen Organometallderivaten des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans zu gelangen, schlugen in allen Fällen fehl. Derartige Derivate (VI - VIII) lassen sich jedoch mit $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ in den Systemen Nickel(II)- bzw. Kobalt(III)-acetylacetonat/Diäthylaluminiumäthoxid darstellen.



(VI) (R = C₆H₅, R' = C₂H₅)

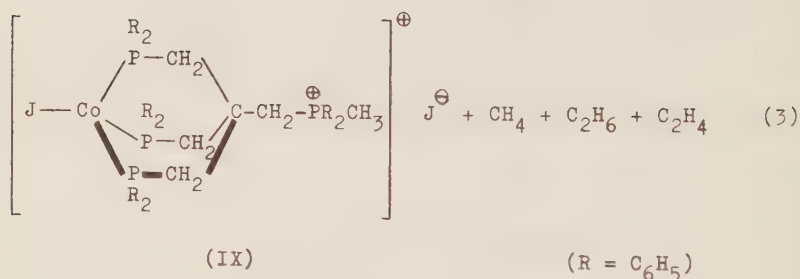
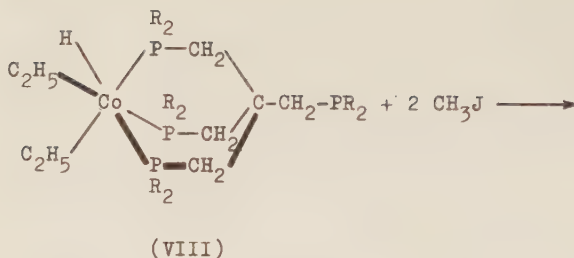


(VII)



(VIII)

Während die Bildung von (VI) nur auf indirektem Wege nachgewiesen werden kann, wird der Nickeldiäthoxid-Komplex (VII) insbesondere durch die thermische Zersetzung, die u. a. zu Athanol, Acetaldehyd, Crotonaldehyd, n-Butanol, Essigsäureäthylester, Diacetyl, Aceton, Benzol, Diphenyl, Nickel und Nickelhydrid führt, charakterisiert. Ihr Reaktionsablauf wird diskutiert. Die Zusammensetzung und Struktur des Kobalt-Komplexes (VIII) folgen aus der Umsetzung mit Methyljodid [Gl. (3)], die zu einem Kobalt(I)-Komplex (IX) führt.



Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß C[CH₂P(C₆H₅)₂]₄ bevorzugt als zweimal zweizähniger, gelegentlich dreizähniger und nur selten als zweizähniger Chelatbildner wirkt. Hinweise für irgendwelche einzähnige Donorfunktionen des Liganden konnten nicht erhalten werden.

Die neuen Verbindungen wurden insbesondere durch Elektronen- und IR-Spektren, Leitfähigkeits- und magnetische Messungen, Molekulargewichtsbestimmungen und Elementaranalysen, sowie in einigen Fällen auch durch ¹H-NMR- und Massenspektren charakterisiert.

L e b e n s l a u f

Wolfgang Hugo G r u b e r ,

geboren am 30. November 1941 in Prag (CSSR)
als Sohn des Majors Anton Gruber und
dessen Ehefrau Anna, geb. Steidl.

Schulbildung und Studium:

1947 - 1949 Volksschule in Arnschwang (Bayern)
1949 - 1951 Volksschule in Laakirchen (Oberösterreich)
1951 - 1952 Hauptschule in Laakirchen
1952 - 1960 Bundesrealgymnasium Gmunden (Oberösterreich)

Reifezeugnis dieser Schule vom Juni 1960.

Im Wintersemester 1960/61 Beginn des Chemiestudiums an
der Universität Graz, ab Sommersemester 1961 Fortset-
zung des Studiums an der Friedrich-Alexander-Universi-
tät Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemikervorexamen am 27. Mai 1963,

Diplomchemikerhauptexamen am 26. Februar 1966.

Seit dem 1. Juli 1965 wissenschaftliche Hilfskraft am
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg.

BAMBERGER FOTODRUCK · RUDOLF RODENBUSCH
8600 BAMBERG Markusplatz 22 · Tel.: 0951/6 27 94